Nº D'ORDRE au C.N.R.S.
AO

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Jean Marc JUILLERAT

Contribution à l'étude de la transmission des effets électroniques dans le naphtalène substitué :
- Acides sulfamoyl naphtalène carboxyliques.
- Naphtalène disulfonamides.

Soutenue le Juin 1972

MM. P. DUHAMEL , Professeur — Président

C. CAULLET , Professeur
E. MARECHAL , Maître de Conférences — Examinateurs

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544705_0023

Nº D'ORDRE au C.N.R.S.
AO

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Jean Marc JUILLERAT

Contribution à l'étude de la transmission des effets électroniques dans le naphtalène substitué :
- Acides sulfamoyl naphtalène carboxyliques.
- Naphtalène disulfonamides.

Soutenue le Juin 1972

MM. P. DUHAMEL , Professeur — Président

C. CAULLET , Professeur
E. MARECHAL , Maître de Conférences — Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A MES PARENTS

Je sais gré à Monsieur DARRIGO, Directeur de L'I.N.S.C.I.R. de m'avoir accueilli dans les laboratoires de recherche de son établissement, pour réaliser ce travail.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude envers Monsieur le Professeur CAULLET sous la direction de qui cette étude a été faite, pour sa bienveillante sollicitude.

Je remercie également Monsieur Le Professeur DUHAMEL pour l'intérêt qu'il a porté à mes travaux en acceptant de présider le jury, ainsi que Monsieur MARECHAL qui a bien voulu en faire partie.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur KIRSCHE pour les conseils qu'il m'a prodigués tout au long de ce travail.

Je suis reconnaissant à Monsieur THIROT pour ses précieuses connaissances en matière de relations d'énergie libre.

Je remercie enfin mes camarades de laboratoire et tout le personnel de l'I.N.S.C.I.R. pour l'aide qu'ils m'ont apportée.

S O M M A I R E

	Pages
Introduction	1
Première partie : Préparation des produits	
Acides sulfamoyl naphtalène carboxyliques	3
Naphtalène disulfonamides	7
Deuxième partie : Etude U.V.	
Etude des spectres	13
- Spectre du naphtalène	14
- Influence des substituants	16
- Spectres des dérivés monosubstitués	19
- Spectres des dérivés disubstitués	27
Mesure des constantes de dissociation acide-base	43
- Détermination des pK	43
- Conditions expérimentales	45
- Résultats obtenus	48
Troisième partie : Etude I.R.	
Vibrations des substituants	55
- Fonction sulfonamide	55
- Fonction acide carboxylique	73

Pages

Vibrations du noyau naphtalènique 75

- Spectre du naphtalène 75
- Vibrations caractéristiques de la substitution 80

Quatrième partie : Interprètation des résultats

Rappel sur les relations d'énergie libre 86

- Les équations de type HAMMET 86
- L'équation de THIROT 88

Interprètation des résultats 92

- Absorption U.V. 93
- Absorption I.R. 94
- Constantes de dissociation 94

Conclusion 117

Annexes

Bibliographie

I N T R O D U C T I O N

Depuis quelques années, des études sur la transmission des effets électroniques à travers le noyau naphtalènique ont été entreprises au laboratoire de chimie Analytique de Monsieur le Professeur Caullet, à l'Institut National Supérieur de Chimie Industrielle de Rouen.

Initialement, les recherches ont été orientées vers l'étude de ces dérivés à l'aide de la spectroscopie infra-rouge.

Puis, le domaine s'est étendu aux mesures des constantes de dissociation acide-base de certaines séries particulières, notamment par Virey (2).

Par la suite, Mayer (3) et Kirsche (1), en travaillant sur les dérivés substitués des naphtalènes sulfonamides ont obtenu des résultats chiffrés intéressants à l'aide des relations d'énergie libre et plus particulièrement de l'équation de Thirot (71 à 75).

Poursuivant ce travail, nous avons étudié deux séries de dérivés disubstitués du naphtalène possèdant la fonction sulfonamide :

- Les acides sulfamoyl naphtalène carboxyliques
- Les naphtalène disulfonamides.

Afin de nous limiter aux effets purement électroniques, nous avons exclu de notre étude les positions dans lesquelles les deux groupes sont voisins.

Notre travail comporte quatre parties :

- Préparation des produits
- Etude par spectroscopie ultra-violette et mesure des constantes de dissociation acide-base des dérivés préparés
- Etude par spectroscopie infra-rouge de ces mêmes dérivés
- Interprètation des résultats obtenus à l'aide des relations d'énergie libre.

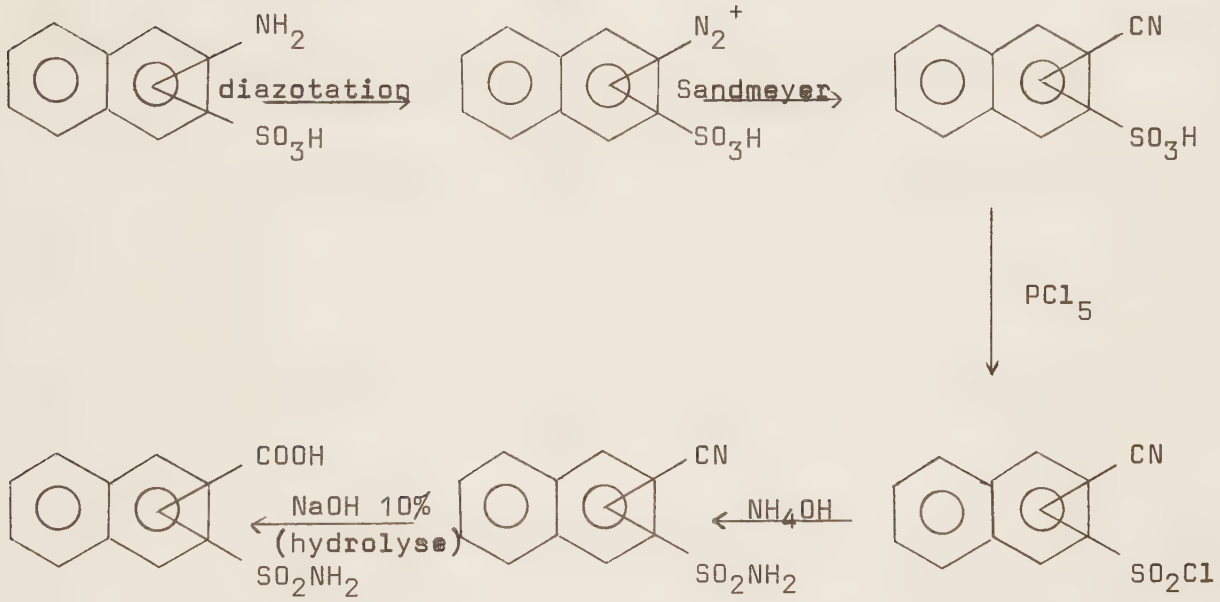
PREMIERE PARTIE

PREPARATION DES PRODUITS

I Préparation des acides sulfamoyl naphtalène carboxyliques

Ils ont été préparés à partir des acides amino naphtalène sulfoniques correspondants.

Le schéma général de la préparation de ces dérivés est le suivant :



On trouve dans la littérature la description de la préparation de certains dérivés carboxylés ou sulfonamidés du naphtalène (1 à 3). Nous nous bornerons à rappeler les grandes lignes de l'obtention de nos produits.

A Préparation du sel de diazonium de l'acide amino naphtalène sulfonique

La diazotation est effectuée par le mélange nitrite de sodium, acide chlorhydrique. Le sel de diazonium insoluble ainsi obtenu est ensuite filtré et soigneusement lavé à l'eau glacée afin d'éliminer

l'excès de nitrite et les ions chlorures.

B Préparation de l'acide cyane naphtalène sulfonique

Le sel de diazonium est lentement introduit dans une solution à 60°C de tétracyanurocuprate (II) de potassium et laissé sous agitation pendant une heure environ (dégagement d'azote).

Après passage en milieu acide (pH : 2) et filtration à chaud du précipité de cyanure cuivreux, la solution est concentrée au bain-marie jusqu'à précipitation de l'acide cyano naphtalène sulfonique.

Le composé brut ainsi obtenu est soigneusement séché à l'étuve.

C Préparation du cyano naphtalène sulfochlorure

L'acide cyano naphtalène sulfonique finement broyé est mélangé à trois fois son poids de pentachlorure de phosphore. La réaction se déclenche généralement après un léger chauffage. Le tout est porté au bain-marie pendant une demi-heure environ, puis coulé dans un mélange eau-glace. Le précipité de sulfochlorure est filtré puis lavé à l'eau glacée.

D Préparation du cyano naphtalène sulfonamide

Le cyano sulfochlorure est introduit dans une solution aqueuse d'ammoniaque concentrée, sous agitation pendant environ une heure.

La sulfonamide étant légèrement soluble en milieu basique, on revient ensuite à pH 7. Le composé brut ainsi obtenu est filtré et lavé à l'eau.

E Préparation de l'acide sulfamoyl naphtalène carboxylique

Le dérivé cyano naphtalène sulfonamide brut est introduit dans une solution de soude à 10 %. Le tout est porté à reflux. Après cessation du dégagement d'ammoniac qui indique la fin de la carboxylation, la solution est refroidie puis ramenée à pH 7. L'acide sulfamoyl naphtalène carboxylique précipite plus ou moins complètement suivant sa solubilité.

Le précipité est filtré, recristallisé dans le mélange eau-alcool après passage sur charbon actif, puis séché sous vide.

Nous avons par cette méthode, préparé les dérivés ci-dessous :

Acide sulfamoyl,	3	- naphtalène	carboxylique	1
"	"	4	"	"	1
"	"	5	"	"	1
"	"	6	"	"	1
"	"	7	"	"	1
"	"	5	"	"	2
"	"	6	"	"	2
"	"	7	"	"	2
"	"	8	"	"	2

II Analyse des acides sulfamoyl naphtalène carboxyliques

$C_{11}H_9NO_4S$ M = 251

COOH	SO_2NH_2	C %	H %	N %	PF trouvé
		th : 52,59	th : 3,58	th : 5,57	
1	3	52,4	3,8	5,5	275°C
1	4	52,4	3,8	5,5	275°C subl.
1	5	52,5	3,9	5,5	315°C subl.
1	6	52,5	3,8	5,4	270°C
1	7	52,4	3,6	5,4	260°C
2	5	52,4	3,8	5,3	275°C
2	6	52,8	3,7	5,4	300°C subl.
2	7	52,5	3,7	5,5	275°C
2	8	52,5	3,8	5,2	280°C subl.

Tableau 1

III Préparation des dérivés naphtalène disulfonamides

Ces dérivés sont préparés à partir des acides naphtalène disulfoniques correspondants.

Pour les positions de substitution 1-5, 2-6, 2-7, nous avons utilisé les acides naphtalène disulfoniques commerciaux.

Pour les autres positions de substitution, nous avons dû préparer les acides naphtalène disulfoniques correspondants.

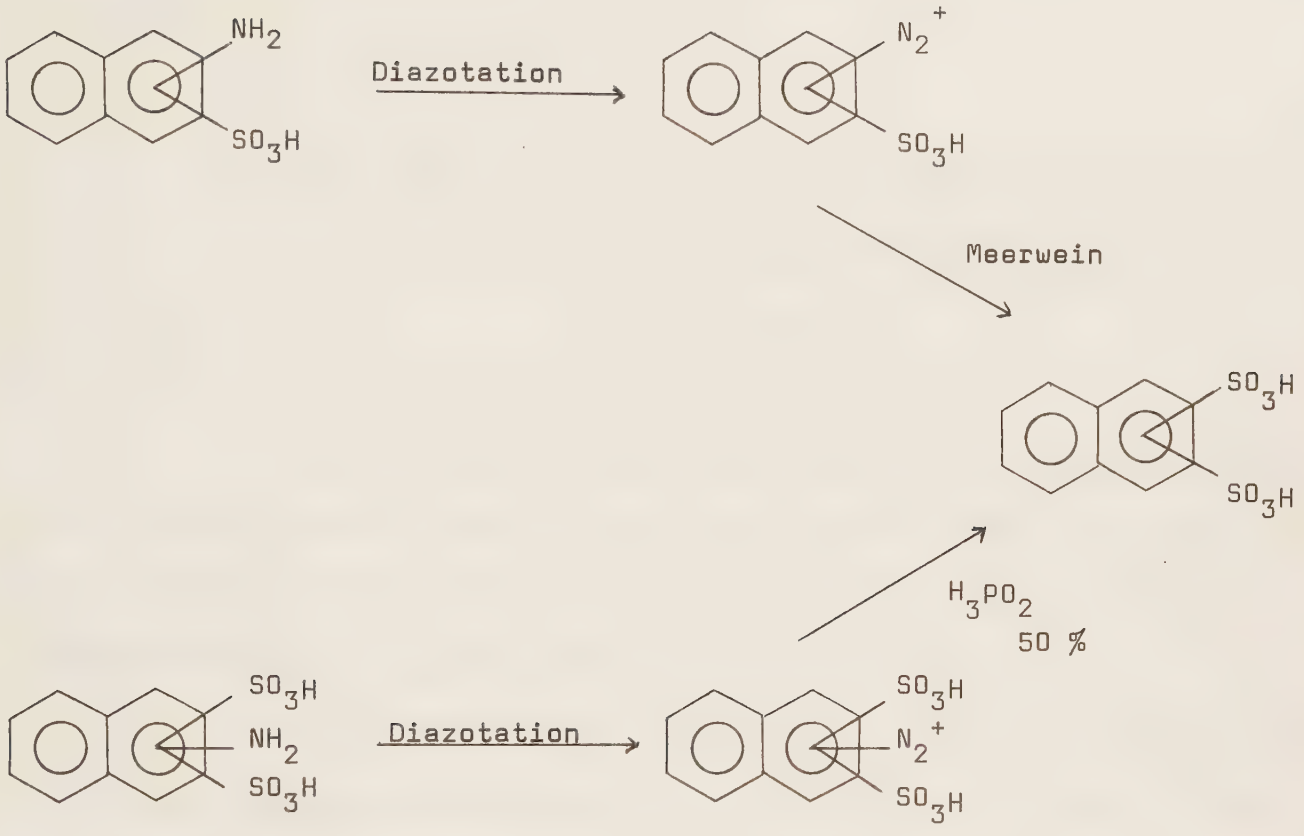
Deux méthodes étaient alors à notre disposition :

- Préparation de l'acide naphtalène disulfonique à partir d'un acide amino naphtalène disulfonique commercial par élimination de la fonction amine. Cette méthode a été utilisée pour le dérivé disubstitué en position 1-6.

- Préparation de l'acide naphtalène disulfonique à partir d'un acide amino naphtalène sulfonique commercial par substitution du groupe amino par un groupe acide sulfonique.

Cette méthode a été utilisée pour la préparation des dérivés 1-3, 1-4 et 1-7.

Le schéma réactionnel est le suivant :



Ces deux modes d'obtention de dérivés disulfonés du naphtalène étant connus (4 - 5), nous ne donnerons ci-dessous qu'un bref rappel de leurs méthodes de préparation.

A Préparation de l'acide naphtalène disulfonique à partir de l'acide amino naphtalène disulfonique correspondant

L'acide amino naphtalène disulfonique une fois diazoté et lavé est empâté sous agitation dans un mélange eau-acide hypophosphoreux à 50 % jusqu'à disparition du sel de diazonium (essai de copulation négatif).

La solution est ensuite acidifiée, additionnée de chlorure de baryum et portée à ébullition.

Après refroidissement, le sel de baryum de l'acide disulfonique précipite.

B Préparation de l'acide naphtalène disulfonique à partir de l'acide amino naphtalène sulfonique correspondant

Reaction de Meerwein

L'acide amino naphtalène sulfonique est diazoté puis introduit par petites portions, sous agitation, dans une solution d'acide acétique saturée d'anhydride sulfureux en présence d'acide chlorhydrique et de chlorure cuivreux qui tient lieu de catalyseur.

Après plusieurs heures d'agitation, la solution est distillée à volume constant pour éliminer l'anhydride sulfureux en excès, l'acide chlorhydrique et la majeure partie de l'acide acétique.

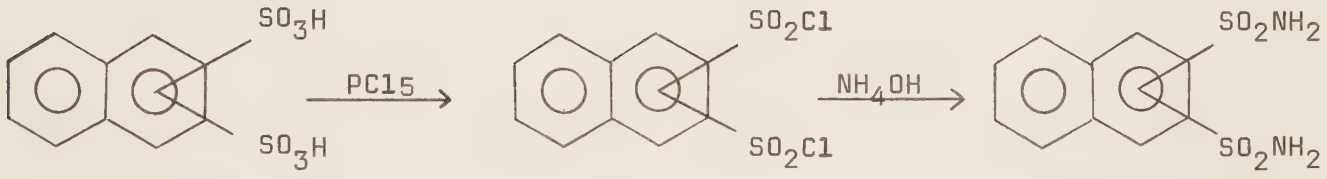
La solution est ensuite concentrée. Les sels de cuivre sont éliminés par filtration. La solution est alors diluée et additionnée de chlorure de baryum. Après filtration du sulfate de baryum ainsi formé, la solution est franchement acidifiée et portée à ébullition.

Après refroidissement, le sel de baryum de l'acide naphtalène disulfonique précipite.

C Préparation des dérivés disulfonamidés du naphtalène

Elle se fait en deux étapes à partir des acides disulfoniques précédemment obtenus :

- Passage au disulfochlorure par action de pentachlorure de phosphore sur les acides naphtalène disulfoniques.
- Passage à la disulfonamide par action de l'ammoniaque concentrée sur les disulfochlorures correspondants .



La recristallisation a lieu dans le mélange eau-alcool.

La pureté des produits obtenus a pu être vérifiée au niveau des disulfochlorures dont les températures de fusion sont parfaitement connues (5).

Nous avons par cette méthode préparé tous les dérivés disulfonamidés du naphtalène :

Naphtalène disulfonamide 1,3
" " 1,4
" " 1,5
" " 1,6
" " 1,7
" " 2,6
" " 2,7

D Analyse des naphtalène disulfonamides

$C_{10}H_{10}N_2O_4S$ M = 286

SO_2NH_2	SO_2NH_2	C % th : 41,96	H % th : 3,49	N % th : 9,79	PF trouvé
1 (2)	3 (4)	41,9	3,6	9,8	310°C decomp.
1	4	42,1	3,6	9,7	295°C
1	5	41,9	3,5	9,8	330°C decomp.
1 (2)	6 (5)	41,6	3,7	9,8	300°C decomp.
1 (2)	7 (8)	41,8	3,6	9,7	310°C decomp.
2	6	42,0	3,5	9,7	325°C decomp.
2	7	41,9	3,5	9,7	244°C

Tableau 2

DEUXIEME PARTIE

SPECTROSCOPIE ULTRA-VIOLETTE

Initialement, le but de notre étude était la mesure des constantes de dissociation acide-base de nos dérivés.

A cet effet, nous avons enregistré les spectres d'absorption électronique de nos produits en solution aqueuse à différents pH.

Ces enregistrements nous ont conduit à étudier systématiquement les spectres de nos dérivés et nous ont permis d'y préciser l'influence des substituants SO_2NH_2 et COOH.

Nous distinguerons donc deux parties :

I - Etude des spectres d'absorption électronique

II - Mesure des constantes de dissociation

I Etude des spectres d'absorption électronique

Les polycycles aromatiques condensés, en particulier le naphtalène, ont depuis longtemps fait l'objet de nombreuses études portant sur leur structure électronique (13, 15, 16, 45 à 50). C'est ainsi que les transitions électroniques responsables des absorptions ultra-violettes du noyau naphtalénique sont désormais bien connues.

Par contre, l'étude de l'influence des substituants sur ces transitions est beaucoup plus délicate et les études théoriques qui s'y rattachent n'ont porté que sur des substituants "simples" dont les effets électroniques sont connus (6, 48 à 50).

Si les auteurs semblent d'accord sur les résultats, les opinions divergent au niveau de l'interprètation des phénomènes (25 à 28, 38 à 44).

Notre étude portant sur deux substituants de structure complexe, nous ne ferons dans cette partie qu'une étude qualitative de leurs effets sur les transitions électroniques du noyau naphtalènique.

A cet effet, nous étudierons plus particulièrement les déformations des spectres d'absorption U.V. des produits préparés, en fonction de la nature et de la position des substituants.

Les conditions d'enregistrement de nos spectres sont consignées dans l'annexe I.

A Spectre du naphtalène

Certains auteurs ont étudié les spectres d'absorption électronique du naphtalène dans différents solvants (15, 17, 20, 32,33). Ces spectres présentent dans le proche U.V. trois bandes bien définies correspondant chacune à des états différents d'excitation (46-47)

Ces bandes ont reçu diverses dénominations. Nous adopterons la plus simple proposée par Moser et Kohlenberg : A, B, C dans l'ordre des longueurs d'onde croissantes.

Les différents auteurs sont d'accord sur l'attribution des bandes du naphtalène :

Bande	λ nm	Log ε
A	220	5
B	250-290	3, 2-3,7
C	295-320	2, 3-2, 7

Tableau 3

Les bandes B et C présentent une structure vibrationnelle prononcée dans les solvants apolaires. Celle-ci s'estompe lorsque la polarité du solvant augmente (32).

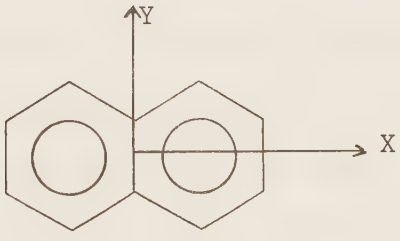
Ces trois bandes se retrouvant dans les dérivés mono et polysubstitués du naphtalène, elles ont été attribuées au noyau naphtalènique.

Le fait que ces trois bandes apparaissent dans la plupart des polycycle aromatiques condensés à conduit les différents auteurs à associer ces transitions électroniques aux électrons ¶ du système conjugué (16, 24, 51, 52).

Les transitions mises en jeu sont des transitions ¶ ⟶ ¶*

Il est désormais communément admis que ces transitions électroniques sont associées à des états excités polarisés de la molécule (15, 30, 45 à 48, 53)

Si nous rapportons la molécule de naphtalène à un système d'axes xOy, la structure du spectre électronique peut être décomposée de la façon suivante :



- Les bandes A et C correspondent à des états excités polarisés longitudinalement (axe Ox).

- La bande B correspond à un état excité polarisé transversalement (axe Oy).

Nous avons enregistré le spectre électronique du naphtalène en solution aqueuse et nous avons obtenu les résultats suivants :

Bande	λ nm
A	221
B	250-290
C	315

Tableau 4

B Influence des substituants

Qualitativement, les auteurs s'accordent pour constater que l'introduction d'un substituant sur un noyau aromatique facilite la formation des états excités polarisés de cette molécule et, de ce fait, abaisse son niveau d'énergie (9 à 15, 20 à 22, 29).

A cela deux explications sont données dans la littérature :

La première proposée par Burawoy et Spinner (25 à 28) fait intervenir deux facteurs :

- La polarisabilité du substituant
- Son influence sur la polarité du système absorbant.

Ces auteurs considèrent en effet qu'un système conjugué est formé de "petites unités polarisables" interdépendantes, et que toute augmentation de la polarisabilité d'une de ces unités facilite la migration électronique et par conséquent stabilise l'état excité.

Ceci se trouve réalisé lorsqu'un atome d'hydrogène du noyau naphtalénique se trouve remplacé par un substituant A et que la polarisabilité de la liaison C-A est supérieure à la polarisabilité de la liaison C-H.

Ils font donc l'hypothèse que le substituant agit exclusivement par effet inductif.

Par contre, les études entreprises par divers auteurs sur les dérivés disubstitués en ortho et para du benzène et sur la similitude des effets enregistrés (10, 40, 43) tendraient à minimiser les effets inductifs des substituants au profit de leurs effets mésomères.

La théorie de la résonance couramment admise aujourd'hui (38 à 44) considère que tout substituant conjuguable avec une molécule aromatique stabilise par résonance les formes polarisées des états excités de la molécule et de ce fait diminue leur énergie.

En accord avec cette théorie, les études précédemment effectuées sur les dérivés mono et disubstitués du naphtalène (11, 14, 18 à 24, 31, 35) appellent deux remarques :

- L'extension de la conjuguaison dans une direction affecte la bande polarisée dans cette direction.

- Les effets des substituants sont directement liés à leur aptitude à se conjuguer avec le noyau.

Nous avions à notre disposition deux substituants : SO_2NH_2 et COOH, tous deux conjuguables avec le noyau naphtalènique.

Afin de pouvoir déduire des résultats logiques à propos des dérivés disubstitués du naphtalène, nous avons commencé par étudier les spectres des dérivés mono substitués en α et β (tableaux 5, 6, 7, 8, 9).

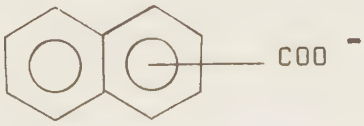
Nous avons tracé les spectres de nos différents produits en solution aqueuse. Du fait de la polarité de l'eau, la structure vibrationnelle de la bande B se trouve considérablement diminuée et nous n'avons pu repérer le pic correspondant à la transition électronique considérée.

Nous conviendrons de caractériser la bande B de chacun des composés étudiés par la longueur d'onde ou le nombre d'ondes correspondant à l'absorption la plus intense observée dans le massif.

C Spectres des dérivés mono-substitués

Ces spectres ont été tracés à différents pH.

Les espèces mises en jeu sont les suivantes :

pH	Espèces
7	
12	
2	
7	

Le fait de travailler dans des solutions aqueuses de différents pH n'est pas gênant en soi : FORBES et CROSINE (40) ont démontré que l'introduction d'ions H^+ ou OH^+ dans la solution n'avait aucune influence sur les longueurs d'onde d'absorption tant que l'espèce considérée ne subissait aucun changement structural.

D'autre part, en ce qui concerne les acides sulfamoyl naphtalène carboxyliques, FORBES et MUELLER (44) ont montré qu'aux très faibles concentrations les liaisons hydrogène soluté-soluté qui peuvent exister du fait de la dimérisation de ces acides, sont sans influence notable sur les longueurs d'ondes d'absorption.

Par ailleurs les liaisons hydrogène soluté-solvant n'affectent pas non plus ces longueurs d'ondes.

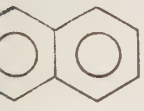
Bandes	A		B		C	
	λ nm	ν cm^{-1}	λ nm (max.)	ν cm^{-1} (Max.)	λ nm	ν cm^{-1}
	221	45.300	275	36.400	315	31.700

Tableau 5

Bandes	A			B			C *		
α Sulfonamide	λ nm	ν cm^{-1}	log ε	λ nm (max)	ν cm^{-1} (max)	log ε (max)	λ nm *	ν cm^{-1}	log ε
SO_2NH_2	223	44.800	4,62	286	35.000	3,75	317	31.600	3,17
SO_2NH^-	223	44.800	4,70	285	35.100	3,79	317	31.600	2,94

Tableau 6

Bandes	A			B			C		
β Sulfonamide	λ nm	ν cm^{-1}	log ε	λ nm (max)	ν cm^{-1} (max)	log ε	λ nm	ν cm^{-1}	log ε
SO_2NH_2	228	43.900	4,85	275	36.400	3,69	324	30.800	3,11
SO_2NH^-	223	44.800	4,75	275	36.400	3,72	321	31.200	2,92

Tableau 7

* épaulement

Bandes	A			B			C *		
Carboxy	λ nm	ν cm^{-1}	log ε	λ nm (max)	ν cm^{-1} (max)	log ε (max)	λ nm	ν cm^{-1}	log ε
COOH	222	45.000	4,55	292	34.200	3,72	318	31.400	3,40
COO^-				282	35.500	3,77	312	32.000	3,04

Tableau 8

Bandes	A			B			C		
Carboxy	λ nm	ν cm^{-1}	log ε	λ nm (max)	ν cm^{-1} (max)	log ε (max)	λ nm	ν cm^{-1}	log ε
COOH	232	43.100	4,65	280	35.700	3,81	332	30.100	3,07
COO^-	229	43.700	4,67	279	35.800	3,74	328	30.500	3,00

Tableau 9

* épaulement

1) Influence de la substitution sur la fréquence des bandes d'absorption

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

$\Delta \nu = \nu$ (naphtalène substitué) - ν (naphtalène)

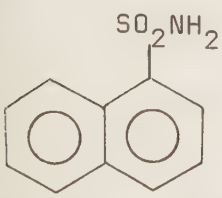
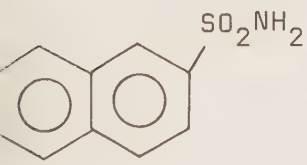
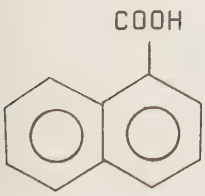
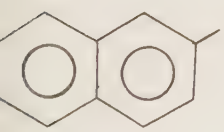
		Allure de la bande B	$\Delta \nu_A$ cm^{-1}	$\Delta \nu_B$ cm^{-1} (max)	$\Delta \nu_C$ cm^{-1}
	SO_2NH_2		- 500	- 1.400	- 100
	SO_2NH^-		- 500	- 1.300	- 100
	SO_2NH_2		- 1.400	0	- 900
	SO_2NH^-		- 500	0	- 500
	COOH		- 300	- 2.200	- 300
	COO^-		-	- 900	300
	COOH		- 2.200	- 700	- 1.600
	COO^-		- 1.600	- 600	- 1.200

Tableau 10

Ces résultats nous permettent de constater que :

a) d'une manière générale, la substitution en α ou β produit sur les trois bandes d'absorption un effet bathochrome.

b) Pour chaque bande, une substitution dans le sens de la polarisation produit un effet bathochrome supérieur à celui produit par une substitution dans l'autre direction.

c) La bande B est plus sensible à la substitution en α que la bande C. Ceci explique que, dans le cas de la substitution en α, la bande C se trouve "noyée" par la bande B et n'apparaisse plus que sous la forme d'un épaulement.

d) Si nous classons les substituants dans l'ordre des effets bathochromes croissants, nous obtenons les résultats suivants :

Bandes A et C (polarisées longitudinalement) :

SO_2NH^- (β) < SO_2NH_2 (β) < COO^- (β) < COOH (β)

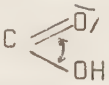
On retrouve la classification établie par DOUBT et VANDENBELT (7, 8, 34) sur les benzènes mono substitués. Celle-ci correspond à l'aptitude des substituants à se conjuguer avec la molécule.

Pour la bande B polarisée transversalement, l'ordre est légèrement différent :

COO^- (α) < SO_2NH^- (α) < SO_2NH_2 (α) < COOH (α)

Le modèle moléculaire montre en effet qu'il y a une gène stérique à la résonance pour le groupement carboxy placé en position α.

Ceci devrait conduire à une valeur $\Delta\nu_B$ beaucoup plus faible que la valeur mesurée expérimentalement.

On peut expliquer ce résultat par la déformation de l'angle de valence  , déformation exalté par le caractère résonnant de ce substituant. Cette même hypothèse justifierait la place anormale de COO^- (α) qui ne possède pas le caractère résonnant de l'acide.

FORBES et MUELLER (44) fournissent une autre explication de ce phénomène :

Ils ont constaté des effets bathochromes importants sur les acétophénones ortho substituées par un groupement méthyl.

Ils ont émis l'hypothèse que dans cette molécule, l'état fondamental comme l'état excité étaient inégalement atteints par la perte de résonance du groupement carbonyle. De ce fait, la différence d'énergie entre ces deux états peut être soit augmentée, ce qui produit un effet hypsochrome, soit réduite, ce qui se traduit par un effet bathochrome.

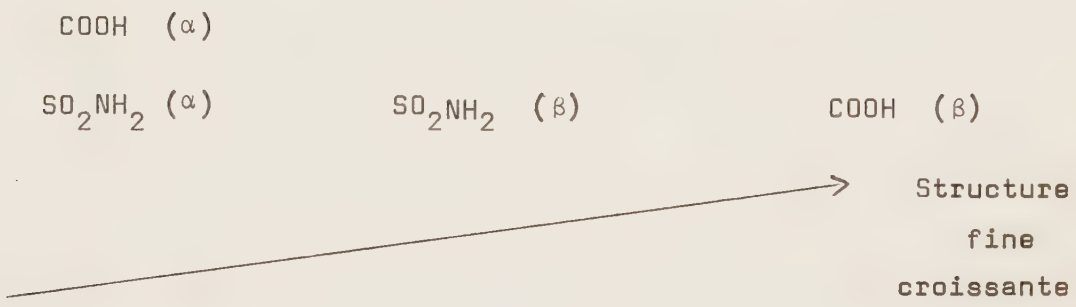
Une troisième explication peut être avancée :

Selon FORBES et TEMPLETON (42), les liaisons hydrogènes pouvant exister entre les molécules d'acide tendraient à coplanéifier la molécule. De ce fait, le groupement COOH conserve son caractère résonnant.

Nous avons traduit graphiquement les résultats obtenus (annexe I figure 1).

2) Influence de la substitution sur la forme des spectres

Si nous examinons l'allure que présente la bande B, nous constatons que la structure vibrationnelle de cette bande s'atténue avec l'accroissement de la conjuguaison dans le sens de la polarisation :



Conformément à l'hypothèse émise par différents auteurs (13, 20, 24), nous constatons que l'accroissement de la stabilité de l'état excité défavorise la dissipation de l'énergie de la molécule dans des états vibrationnels.

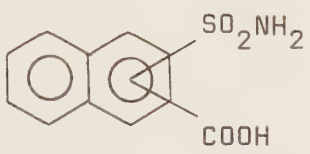
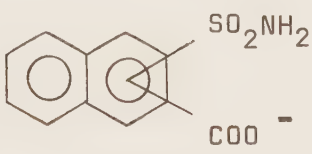
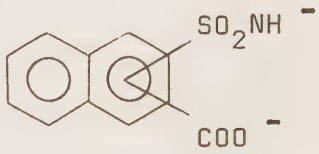
Dans le cas de la substitution en α , la bande B fortement déplacée recouvre partiellement la bande C. Cette dernière n'apparaît plus que sous forme d'épaulement (11, 23, 37).

L'allure des spectres obtenus est donnée dans l'annexe I figures 2, 3, 4, 5, 6.

D Spectres des dérivés disubstitués

1) Acides sulfamoyl naphtalène carboxyliques

Pour ces dérivés, nous avons enregistré les spectres à différents pH.

pH	2	7	12
spèces			

Les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux 11, 12, 13. (α et β sont relatifs à la fonction sulfonamide)

Bande A (Polarisation longitudinale)

Sens de la subst.	Position des Substituants	SO_2NH_2 COOH			SO_2NH_2 COO^-			SO_2NH^- COO^-		
		λ nm	ν cm^{-1}	log ε	λ nm	ν cm^{-1}	log ε	λ nm	ν cm^{-1}	log ε
↑ ↑	α - 4	226	44.200	4,47	227	44.000	4,65	227	44.000	4,67
↑ ↑	α - 5	225	44.500	4,73	225	44.500	4,62	226	44.200	4,71
↑ →	α - 6	241	41.500	4,63	237	42.200	4,62	236	42.400	4,61
↑ →	α - 7	237	42.200	4,59	235	42.500	4,59	232	43.100	4,64
→ ↑	β - 4	234	42.700	4,55	231	43.300	4,71	227	44.000	4,68
→ ↑	β - 5	228	43.900	4,65	231	43.300	4,70	226	44.200	4,65
→ ↑	β - 8	230	43.500	4,78	232	43.100	4,70	230	43.500	4,69
→ →	β - 6	240	41.700	4,78	238	42.000	4,77	237	42.200	4,67
→ →	β - 7	240	41.700	4,77	237	42.200	4,77	236	42.400	4,68

Tableau 11

* Bande B (Polarisation transversale)

Sens De la subst.	Position des substituants	SO_2NH_2 COOH			SO_2NH_2 COO^-			SO_2NH^- COO^-		
		λ nm	ν cm^{-1}	log ε	λ nm	ν cm^{-1}	log ε	λ nm	ν cm^{-1}	log ε
↑ ↑	α - 4	297	33.700	3,84	294	34.000	3,92	293	34.100	3,96
↑ ↑	α - 5	295	33.900	3,97	295	33.900	3,92	293	34.100	3,96
↑ →	α - 6	283	35.300	3,85	283	35.300	3,82	283	35.300	3,83
↑ →	α - 7	288	34.700	3,88	288	34.700	3,83	287	34.800	3,86
→ ↑	β - 4	292	34.300	3,69	283	35.300	3,75	283	35.300	3,78
→ ↑	β - 5	285	35.100	3,75	282	35.500	3,74	282	35.500	3,77
→ ↑	β - 8	290	34.500	3,81	284	35.200	3,77	284	35.200	3,79
→ →	β - 6	280	35.700	3,98	281	35.600	3,91	282	35.500	3,93
→ →	β - 7	273	36.600	3,73	271	36.900	3,73	270	37.000	3,84

Tableau 12

* Les longueurs d'onde enregistrées concernent le maxima d'absorption du massif.

Bande C (Polarisation longitudinale)

Sens de la subst.	Position des substituants	SO_2NH_2 COOH			SO_2NH_2 COO^-			SO_2NH^- COO^-		
		λ nm	ν cm^{-1}	log ε	λ nm	ν cm^{-1}	log ε	λ nm	ν cm^{-1}	log ε
↑ ↑	α - 4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
↑ ↑	α - 5	320	31.300	3,46	320	31.300	3,41	320	31.300	-
↑ →	α - 6	333	30.000	3,33	329	30.400	3,28	330	30.300	3,22
↑ →	α - 7	333	30.000	3,22	327	30.600	3,08	329	30.400	3,12
→ ↑	β - 4	327	30.600	3,37	327	30.600	3,26	323	31.000	3,15
→ ↑	β - 5	328	30.500	3,20	327	30.600	3,19	325	30.800	3,06
→ ↑	β - 8	327	30.600	3,27	327	30.600	3,25	325	30.800	3,02
→ →	β - 6	342	29.300	3,37	335	29.800	3,31	333	30.000	3,22
→ →	β - 7	335	30.800	3,15	331	30.200	3,09	331	30.200	3,00

Tableau 13

L'étude de ces trois tableaux, nous a conduit à classer ces dérivés disubstitués en 4 catégories :

$$^{\alpha}_{s}\,^{\alpha}_{c}\,,\qquad ^{\beta}_{s}\,^{\beta}_{c}\,,\qquad ^{\alpha}_{s}\,^{\beta}_{c}\,,\qquad ^{\beta}_{s}\,^{\alpha}_{c}$$

Les indices s et c caractérisent les fonctions sulfonamide et acide carboxylique α et β leurs positions sur le noyau naphtalènique.

Cette classification a été utilisée par LAZLO pour les dichlore naphtalènes (36).

Nous constatons que pour les bandes A et C polarisées longitudinalement, l'effet bathochrome croît dans l'ordre suivant :

$$^{\alpha}_{c}\,^{\alpha}_{s} < ^{\alpha}_{c}\,^{\beta}_{s} < ^{\beta}_{c}\,^{\alpha}_{s} < ^{\beta}_{c}\,^{\beta}_{s}$$

L'imprécision dûe au fait que nous avons travaillé sur le maxima d'absorption de B et non pas sur la transition fondamentale, ne nous a pas permis de faire la distinction $\alpha_c\beta_s$, $\alpha_s\,\beta_c$

Pour la bande B, nous aurons donc l'ordre suivant :

$$^{\beta}_{c}\,^{\beta}_{s} < \alpha\,\beta < ^{\alpha}_{s}\,^{\alpha}_{c}$$

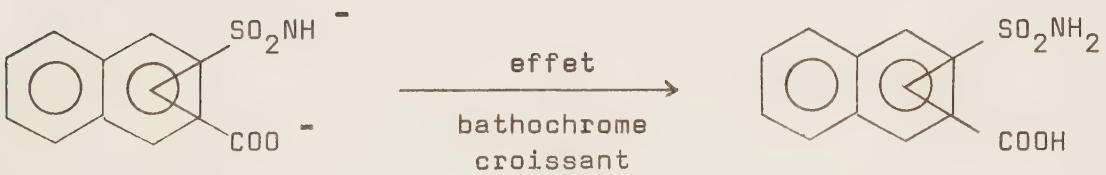
Nous avons représenté graphiquement ces classement (annexe I, figures 7, 8, 9)

Ces résultats confirment l'hypothèse qu'une substitution dans le sens de la polarisation produit un effet bathochrome supérieur à celui produit par une substitution dans l'autre direction.

D'autre part, en comparant les inégalités 2 à 2, nous retrouvons la classification établie sur les dérivés mono substitués :

Bandes A et C	Bande B
$\alpha_s < \beta_s$	$\beta_s < \alpha_s$
$\alpha_c < \beta_c$	$\beta_c < \alpha_c$

Nous remarquons également, que pour une même position de substitution l'effet bathochrome croît en passant de la forme basique à la forme acide



Ces résultats nous conduisent à émettre l'hypothèse qu'il existe une certaine additivité des effets.

A ce titre, nous avons fait un essai de détermination des longueurs d'onde d'absorption à partir des données obtenues pour les dérivés mono substitués.

En considérant en première approximation que les substituants agissent de façon indépendante sur le noyau naphtalènique, nous écrivons que la différence de fréquence entre un dérivé disubstitué et le naphtalène est égale à la somme des différences de fréquence observées entre chacun des dérivés mono substitués et le naphtalène.

Nous avons fait cette détermination sur les bandes A et C du dérivé sous forme acide : (SO_2NH_2 , COOH). Les résultats relatifs à la bande B n'ont pas été exploités pour les raisons précédemment expliquées.

Les $\Delta \nu$ mesurés pour les dérivés mono substitués figurent dans le tableau 10.

Nous en déduisons les $\Delta\nu$ relatifs aux dérivés disubstitués

Bandes	A	C
$\Delta \nu_{\alpha_s \alpha_c} = \Delta \nu_s^{\alpha} + \Delta\nu_c^{\alpha}$	- 800 cm^{-1}	- 400 cm^{-1}
$\Delta \nu_{\beta_s \beta_c} = \Delta \nu_s^{\beta} + \Delta\nu_c^{\beta}$	- 3600 cm^{-1}	- 2500 cm^{-1}
$\Delta \nu_{\alpha_s \beta_c} = \Delta \nu_s^{\alpha} + \Delta\nu_c^{\beta}$	- 2700 cm^{-1}	- 1700 cm^{-1}
$\Delta \nu_{\beta_s \alpha_c} = \Delta \nu_s^{\beta} + \Delta\nu_c^{\alpha}$	- 1700 cm^{-1}	- 1200 cm^{-1}

Tableau 14

A partir de ces résultats, nous pouvons prévoir pour les dérivés disubstitués les fréquences et par conséquent les longueurs d'onde d'absorption de leurs bandes A et C

$$\nu \text{ (disubstitué)} = \nu \text{ (naphtalène)} + \Delta\nu$$

$$\lambda \text{ (disubstitué)} = \frac{1}{\nu \text{ (naphtalène} + \Delta\nu}$$

Nous avons obtenu les résultats suivants :

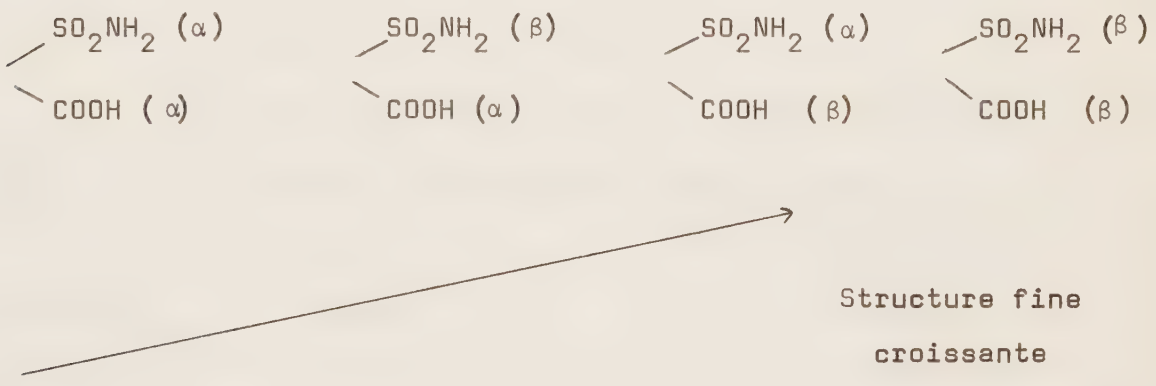
Bandes	A			C		
Positions	λ mesuré nm	λ calculé nm	écart nm	λ mesuré nm	λ calculé nm	écart nm
α - 4	226	225	1	-	320	-
α - 5	225	225	0	320	320	0
α - 6	241	235	6	333	333	0
α - 7	237	235	2	333	333	0
β - 4	234	230	4	327	328	1
β - 5	228	230	- 2	328	328	0
β - 8	230	230	0	327	328	- 1
β - 6	240	240	0	335	343	- 8
β - 7	240	240	0	342	343	- 1

Tableau 15

Les résultats obtenus sont globalement très satisfaisants.

Cette méthode ne constitue évidemment qu'une approche grossière de l'interprètation des effets des substituants : Elle ne tient par exemple, aucun compte des interactions électroniques qui peuvent intervenir entre les substituants.

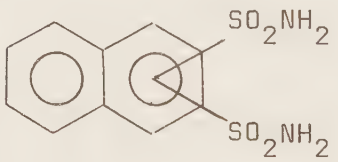
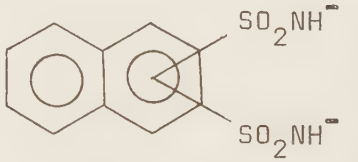
L'examen de la structure fine de la bande B confirme la classification établie précédemment à partir des dérivés mono substitués et justifie l'hypothèse que nous avons faite sur l'additivité des effets des substituants.



Dans les dérivés αα la bande C est recouverte par la bande B. Elle disparaît dans le cas du α - 4 et n'apparaît plus que sous la forme d'un épaulement pour le dérivé α - 5.

2) Naphtalène disulfonamides

Nous avons étudié leurs spectres en milieu neutre et en milieu basique :

pH	7	12
Espèces		

Les résultats obtenus figurent dans les tableaux 16, 17, 18.

Bande A (Polarisation longitudinale)

Sens de la subst.	Position des substituants	SO_2NH_2 / SO_2NH_2			SO_2NH^- / SO_2NH^-		
		λ nm	ν cm^{-1}	log ε	λ nm	ν cm^{-1}	log ε
↑ ↑	1 - 4	235	42.600	4,53	230	43.500	4,62
	1 - 5	225	44.500	4,52	226	44.200	4,50
↑ →	1 - 6 (2 - 5)	232	43.100	4,75	230	43.500	4,67
	1 - 7 (2 - 8)	230	43.500	4,64	229	43.700	4,56
	2 - 4 (1 - 3)	235	42.600	4,72	231	43.300	4,72
→	2 - 6	236	42.400	4,70	235	42.600	4,48
→	2 - 7	235	42.600	4,97	232	43.100	4,77

Tableau 16

* Bande B (Polarisation transversale)

Sens de la subst.	Position des substituants	SO_2NH_2 SO_2NH_2			SO_2NH^- SO_2NH^-		
		λ nm	ν cm^{-1}	log ε	λ nm	ν cm^{-1}	log ε
↑ ↑	1 - 4	300	33.300	3,83	287	34.900	3,96
	1 - 5	288	34.700	3,79	288	34.700	3,79
	1 - 6 (2 - 5)	281	35.600	3,75	282	35.500	3,79
→	1 - 7 (2 - 8)	282	35.500	3,77	284	35.200	3,76
	2 - 4 (1 - 3)	288	34.700	3,76	286	35.000	3,85
→	2 - 6	275	36.400	3,64	277	36.100	3,70
→	2 - 7	267	37.400	3,73	-	-	-

* maxima d'absorption du massif

Tableau 17

Bande C (polarisation longitudinale)

Sens de la subst.	Position des substituants	SO_2NH_2 SO_2NH_2			SO_2NH^- SO_2NH^-		
		λ nm	ν cm^{-1}	log ε	λ nm	ν cm^{-1}	log ε
↑ ↑	1 - 4	320*	31.300	3,60	320*	31.300	3,48
	1 - 5	321*	31.200	3,33	319*	31.400	3,26
	1 - 6 (2 - 5)	325	30.800	3,17	324	30.900	3,03
→	1 - 7 (2 - 8)	325	30.800	3,16	323	31.000	3,09
	2 - 4 (2 - 3)	326	30.700	3,15	325	30.800	3,04
→	2 - 6	332	30.100	3,00	330	30.300	2,81
→	2 - 7	327	30.600	3,08	323	31.000	2,90

* épaulement

Tableau 18

A l'exception du dérivé 1-4 pour lequel nous ne pouvons expliquer la position de la bande A, nous retrouvons la classification établie pour les acides sulfamoyl naphtalène carboxyliques :

	Effet bathochrome croissant →		
Bandes A, C	αα	αβ	ββ
Bande B	ββ	αβ	αα

Nous avons représenté graphiquement ces classements (Annexe I figures 10, 11, 12).

Nous pouvons constater d'autre part, que sur les bandes A et C, l'effet bathochrome augmente en passant de la forme basique à la forme acide ; ce qui était prévisible d'après ce que nous avons déjà dit.

Il semble donc qu'il y ait également pour ces dérivés, une certaine additivité des effets.

Comme précédemment, nous avons tenté de faire un essai de détermination des longueurs d'onde d'absorption sur les bandes A et C de la forme acide :

Bandes	A	C
$\Delta\nu_{\alpha_s\,\alpha_s} = 2\ \Delta\nu^{\alpha}_{s}$	- 1.000 cm	- 200 cm
$\Delta\nu_{\alpha_s\,\beta_s} = \Delta\nu^{\alpha}_{s} + \Delta\nu^{\beta}_{s}$	- 1.900 cm	- 1.000 cm
$\Delta\nu_{\beta_s\,\beta_s} = 2\ \Delta\nu^{\beta}_{s}$	- 2.800 cm	- 1.800 cm

Tableau 19

$$\lambda\ (\text{disubstitué}) = \frac{1}{\nu\ (\text{naphtalène}) + \Delta\nu}$$

Les résultats obtenus sont les suivants :

Bandes	A			C		
Positions	λ mesuré	λ calculé	écart	λ mesuré	λ calculé	écart
1 - 4	235	226	9	320	318	2
1 - 5	225	226	- 1	321	318	3
1 - 6	232	230	2	325	326	- 1
1 - 7	230	230	0	325	326	- 1
2 - 4	235	230	5	326	326	0
2 - 6	236	235	1	332	334	- 2
2 - 7	235	235	0	327	334	- 7

Tableau 20

On peut remarquer que pour certaines positions, les écarts sont plus importants que pour les acides sulfamoyl naphtalène carboxyliques : Ceci est dû en partie au fait que les effets bathochromes produits par la fonction sulfonamide sont très inférieurs à ceux produits par la fonction acide carboxylique (cf annexe I, figure 1).

En conséquence, les incertitudes relatives sur nos calculs deviennent plus importantes.

Alors qu'aucune structure fine de la bande B n'apparaît pour les dérivés αα et αβ , elle se manifeste légèrement pour les dérivés ββ.

Ce résultat concorde avec ceux que nous avons obtenus pour les dérivés mono substitués et les acides sulfamoyl naphtalène carboxyliques.

Nous constatons d'autre part que la bande C n'apparaît plus que sous forme d'un épaulement dans les dérivés αα .

C O N C L U S I O N

L'étude qualitative des spectres U.V. du naphtalène mono et disubstitués par les fonctions acide carboxylique et sulfonamide nous a permis de mettre en évidence la perturbation énergétique apportée par ces substituants sur le noyau naphtalènique.

Cette perturbation entraine :

- Un abaissement de l'énergie des états excités de la molécule

- Un accroissement de leur stabilité

Ceci se traduit par un effet bathochrome sur les bandes d'absorption et une diminution de leur structure fine.

Ces effets sont d'autant plus marqués que le substituant est plus apte à se conjuguer avec le noyau aromatique.

Nous avons fait un essai de détermination des longueurs d'onde d'absorption des dérivés disubstitués. Les résultats obtenus inclinent en faveur de l'additivité des effets. Seule la mécanique quantique permettrait de conclure.

II Mesure des constantes de dissociation acide-base

Parmi les différentes méthodes mises à notre disposition pour mesurer les constantes d'acidité de nos produits, seule la méthode U.V. pouvait convenir du fait de leur très faible solubilité.

Cette méthode très classique est parfaitement décrite dans la littérature (53). Nous n'en donnerons qu'un bref rappel.

A Détermination d'un pK par spectrophotométrie U.V.

Considérons un équilibre acide-base :

$$AH \rightleftharpoons A^- + H^+$$

Cet équilibre est régi par sa constante de dissociation :

$$K_a = \frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_{AH}}$$

a Désigne l'activité de l'espèce considérée.

L'activité d'une espèce est reliée à sa concentration par la relation :

$$a_x = \gamma_x \cdot [X]$$

γ_x : coefficient d'activité de l'espèce X

Donc :
$$K_a = a_{H^+} \frac{[A^-]}{[AH]} \frac{\gamma_{A^-}}{\gamma_{AH}}$$

On pose $K'_a = a_{H^+} \frac{[A^-]}{[AH]}$ et $\gamma = \frac{\gamma_{A^-}}{\gamma_{AH}}$

C'est cette constante K'_a encore appelée constante apparente de dissociation qui est directement accessible à la mesure.

$$K_a = K'_a \gamma$$

Les concentrations auxquelles nous travaillons ($\simeq 10^{-5}$ moles/l) nous permettent d'utiliser la loi de Beer-Lambert :

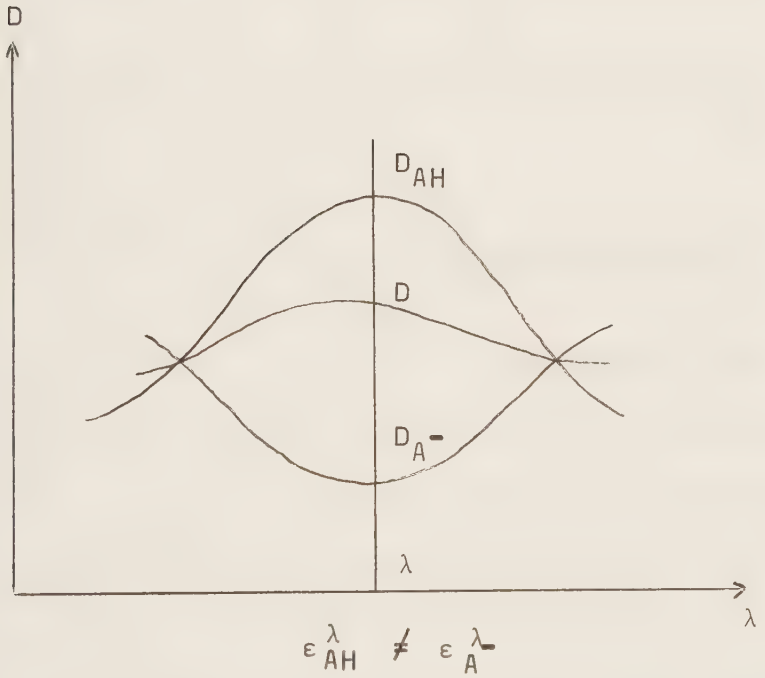
$$D = \varepsilon_{\lambda} \, l c$$

Si nous appliquons cette loi à l'équilibre considéré :

A une longueur d'onde déterminée λ nous avons

$$D = \varepsilon_{AH}^{\lambda} \, l \, [AH] + \varepsilon_{A^-}^{\lambda} \, l \, [A^-]$$

Dans la mesure où $\varepsilon_{AH}^{\lambda}$ est différent de $\varepsilon_{A^-}^{\lambda}$, D sera fonction de la concentration des espèces AH et A^-.



D_{AH} : Absorption de AH seul

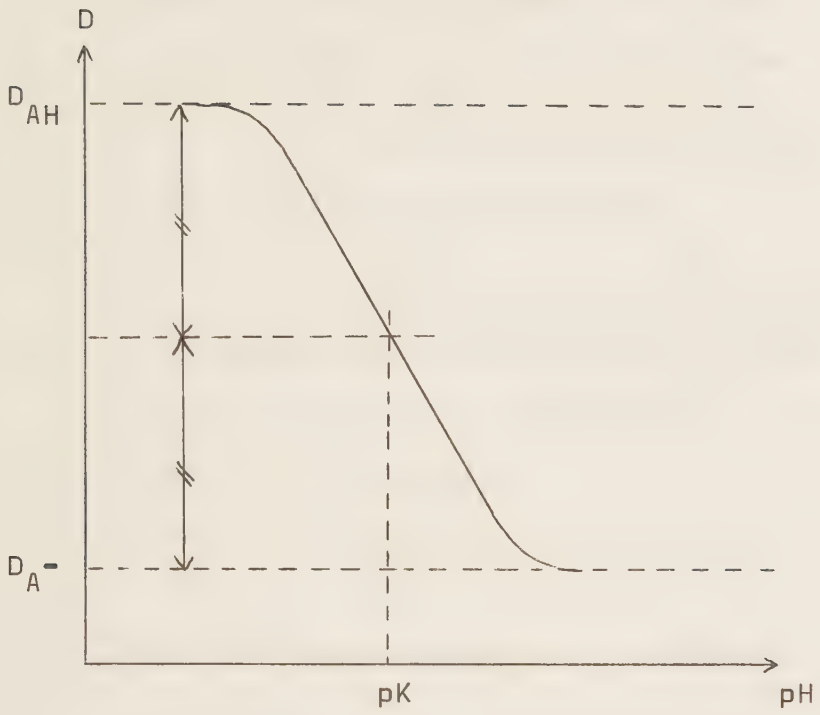
D_{A^-} : Absorption de A^- seul

La constante apparente de dissociation K'_a peut alors s'écrire

$$K'_a = a_{H^+} \frac{D - D_{AH}}{D_{A^-} - D}$$

ou encore $$pH = pK'_a + \log \frac{D - D_{AH}}{D_{A^-} - D}$$

Nous pouvons tracer D = f (pH) :



$[AH] = [A^-]$ au centre de symétrie de la courbe.
En ce point pH = pK'_a

B Conditions expérimentales

Les pK de nos dérivés étant très voisins, nous avons cherché à les déterminer avec le maximum de précision.

A ce titre, nous avons travaillé en circuit fermé entre le spectrophotomètre U.V. et la cellule de mesure des pH ; la circulation du fluide étant assurée par une pompe du type Vab. Cette méthode nous a permis de contrôler soigneusement les différents paramètres pouvant influencer ces constantes de dissociation.

Les avantages de ce procédé sont les suivants :

- La concentration totale de l'espèce sous ses deux formes (acide et basique) est identique d'une mesure à l'autre.

- La solution est thermostatée à 25°C. Nous n'avons donc aucune variation de température entre la mesure du pH et la détermination de l'absorption U.V. correspondante.

- La solution est maintenue en permanence à l'abri de l'air sous atmosphère d'azote.

- Nous avons pû contrôler de façon très rigoureuse l'évolution de la dissociation par addition progressive de soude ou d'acide chlorhydrique concentré. La dilution qui en résulte est alors tout à fait négligeable.

Les mesures de pH ont été faites avec un pHmètre étalonné au voisinage du pK considéré.

Nous avons opéré à des concentrations de l'ordre de 10^{-5} moles/litre. Ceci nous permet d'utiliser la formule simplifiée de Debye-Huckel (85 page 240) pour calculer K_a .

$$\log \gamma = 0{,}509\sqrt{\mu} \qquad \text{dans l'eau à } 25°C$$

Donc

$$pK_a = pK'_a + 0{,}509\sqrt{\mu}$$

La correction qui en résulte reste très faible (inférieure à 0,01 unité de pH).

Dans ces conditions, les pK_a ainsi obtenus sont donnés à $\pm$ 0,02 unité de pH près.

Nous avons testé la méthode utilisée sur les acides α et β naphtoïques et les α et β naphtalène sulfonamides dont les pK sont connus (1-54)

	pK_a littérature 25°C $\mu = 0$	pK_a mesuré 25°C $\mu \cdot 10^{-4}$
Acide naphtoïque	3,69	3,68
Acide naphtoïque	4,16	4,18

Tableau 21

KIRSCHE a mesuré les pK'_a des α et β naphtalène sulfonamides dans l'eau à 25°C en milieu tamponné de force ionique $\mu = 0,05$

	pK'_a Kirsche 25°C $\mu = 0,05$	pK'_a mesuré 25°C $\mu < 10^{-4}$
naphtalène sulfonamide	9,86	9,96
naphtalène sulfonamide	9,85	10,02

Tableau 22

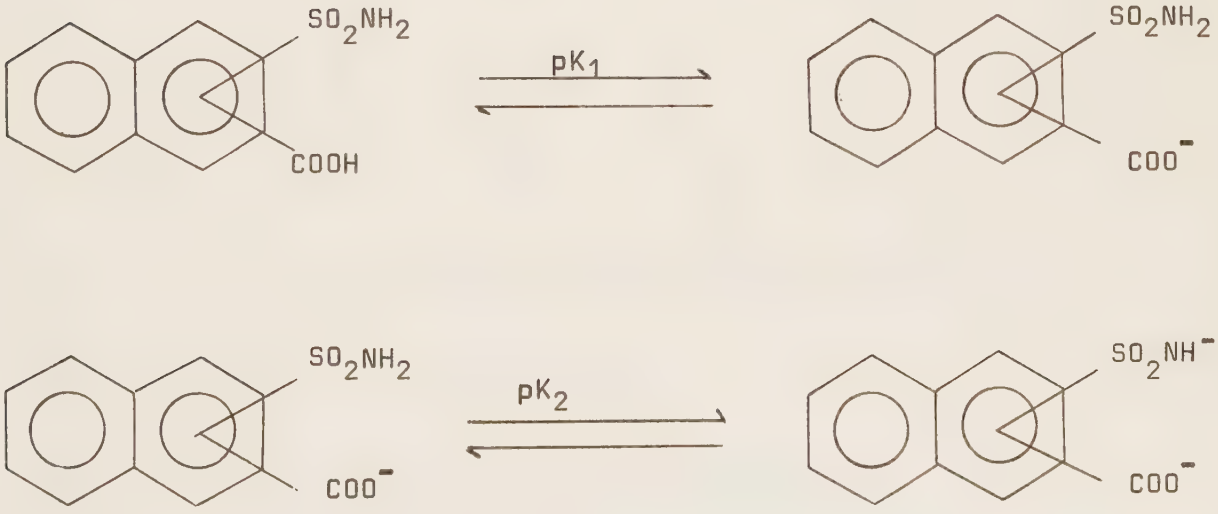
Compte tenu de la correction de force ionique (0,11 unité de pH), et des incertitudes sur chaque détermination les résultats obtenus sont compatibles.

Les conditions expérimentales sont données avec précision dans l'annexe II

C Résultats obtenus

1) Acides sulfamoyl naphtalène carboxyliques

Nous avons déterminé les pK correspondants au 2 dissociations suivantes :



Les résultats sont les suivants :

* Position	pK_1 $\mu < 10^{-4}$ (25°C)	pK_2 $\mu < 10^{-4}$ (25°C)
α - 4	2,74	10,13
α - 5	3,20	10,23
α - 6	3,82	10,10
α - 7	3,78	10,38
β - 4	3,28	10,27
β - 5	3,45	10,25
β - 6	3,86	10,20
β - 7	3,84	10,21
β - 8	3,40	10,37

Tableau 23

* α et β sont relatifs au groupement sulfonamide.

2) Naphtalène disulfonamides

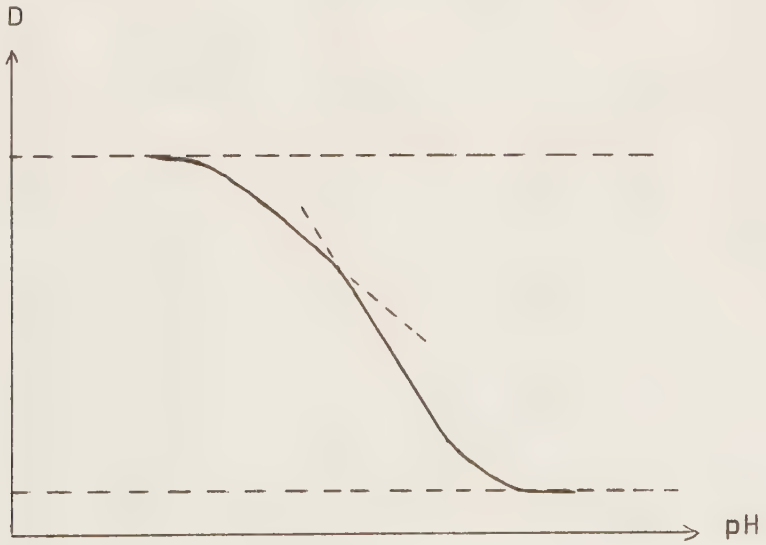
Ces dérivés présentent 2 pK correspondants aux équilibres suivants :

espèces

A B C

S'il nous a été possible de mettre en évidence ces 2 dissociations par l'étude des spectres U.V., par contre nous n'avons pu déterminer ces 2 pK du fait de leur trop grande proximité.

Pour tous ces dérivés, la courbe D = f (pH) a l'aspect suivant :



Celle-ci correspond à la somme des trois courbes :

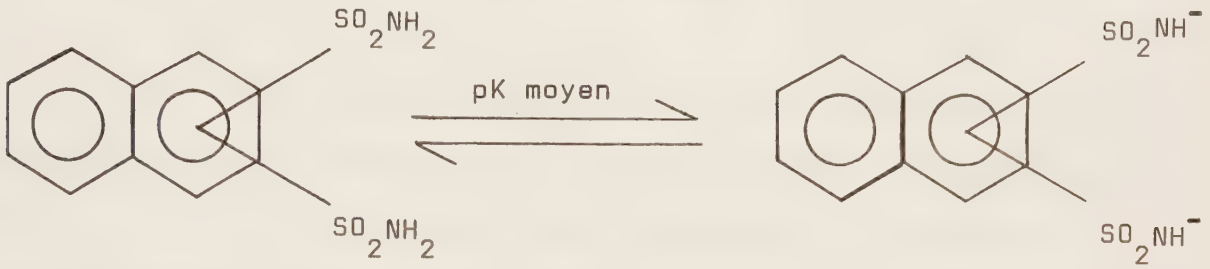
$$D_A = \varepsilon_A^{\lambda} \, 1 \, [A] \quad , \quad D_B = \varepsilon_B^{\lambda} \, 1 \, [B] \quad , \quad D_C = \varepsilon_C^{\lambda} \, 1 \, [C]$$

(Cf annexe II figures 1-2)

D'autre part l'étude des spectres U.V. montre la formation de 2 faisceaux au cours de la réaction (Cf annexe II, fig. 3)

Cette variation n'est cependant pas suffisante, du fait de la faible différence d'absorption entre les différentes formes, pour pouvoir donner lieu à une étude précise.

Nous avons mesuré le pK moyen correspondant à l'équilibre global :



Les résultats sont les suivants :

Position	pK moyen 25°C $\mu < 10^{-4}$
1 - 4	9,20
1 - 5	9,96
2 - 6	9,97
2 - 7	10,08
1 - 3 (2 - 4)	9,79
1 - 6 (2 - 5)	10,02
1 - 7 (2 - 8)	10,18

Tableau 24

Conclusion

La faible solubilité de nos produits, nous a conduit à déterminer leurs constantes de dissociation acide-base par la spectroscopie ultra-violette.

Ces constantes étant très proches les unes des autres, nous avons travaillé dans des conditions opératoires rigoureuses afin de les déterminer avec le maximum de précision.

Cette méthode nous a permis d'accéder aux deux constantes de dissociation acide-base des acides sulfamoyl naphtalène carboxyliques et, pour les naphtalène disulfonamides, à la constante correspondant à la dissociation totale des deux fonctions sulfonamides.

TROISIEME PARTIE

SPECTROSCOPIE INFRA - ROUGE

Les produits correspondant aux deux séries étudiées ne sont pas solubles dans les solvants utilisés pour la spectrométrie.

Nous n'avons donc pas pu mesurer les fréquences et les intensités des bandes d'absorption en solution, ni évaluer les facteurs de dépolarisation en diffusion Raman qui nous auraient servi comme critères d'attribution.

Donc, pour reconnaître les principaux modes fondamentaux, nous avons eu recours à la méthode des suites appliquée aux spectres d'absorption réalisés avec des pastilles de KBr.

Le noyau naphtalènique a déjà fait l'objet de nombreuses études en spectrométrie infra-rouge (86 à 103).

Par contre la fonction sulfonamide reste peu étudiée (1, 3, 104, 105) et les domaines de fréquences proposés par les différents auteurs sont souvent mal définis et parfois même contradictoires.

Nous nous sommes efforcés, dans cette étude,de préciser les fréquences caractéristiques de ce groupement. Cela nous a conduit à faire une étude détaillée des spectres de nos différents produits.

Notre travail se compose de deux parties :

- Etude des vibrations caractéristiques des substituants
- Etude des vibrations du noyau naphtalènique :
  - Vibrations propres au naphtalène.
  - Vibrations caractéristiques de la substitution.

Annexe III : Conditions expérimentales et figures

Annexe IV : Spectres de fréquences

Annexe V : Enregistrements des spectres

I Vibrations des substituants

A Groupe SO_2NH_2 dans Ar - SO_2NH_2

Les vibrations servant à la caractérisation analytique du groupe sulfonamide sont les suivantes:

- 2 vibrations de valence NH_2 — Notées : $\nu_a(NH_2)$, $\nu_s(NH_2)$
- 2 vibrations de valence SO_2 — " $\nu_a(SO_2)$, $\nu_s(SO_2)$
- 1 vibration de valence S-N — notée : $\nu(SN)$
- 1 vibration de valence Ar-S — " $\nu(CS)$

- 1 vibration de déformation NH_2 — notée : $\delta(NH_2)$
- 1 vibration de balancement NH_2 — " $\omega(NH_2)$
- 1 vibration de rotation NH_2 — " $r(NH_2)$
- 1 vibration de déformation SO_2 — " $\delta(SO_2)$
- 1 vibration de balancement SO_2 — " $\omega(SO_2)$

(Ces notations sont analogues aux notations du groupe méthylène)

1) Vibrations de valence NH_2

On observe deux vibrations de forte intensité :

- l'une correspondant à la vibration symétrique vers :

$$3300 - 3200 \text{ cm}^{-1}$$

- l'autre correspondant à la vibration antisymétrique vers :

$$3400 - 3300 \text{ cm}^{-1}$$

BELLAMY, (108) en étudiant les spectres des amines primaires, a montré que ces deux fréquences étaient reliées par une relation linéaire de la forme :

$$\nu_s = a\nu_a + b$$

Il a proposé l'équation suivante :

$$\nu_s = 0{,}876\ \nu_a + 345 \quad (cm^{-1})$$

MAYER (3) puis KIRSCHE (1) ont appliqué cette relation au groupement sulfonamide sur le naphtalène.

Ils ont trouvé les relations suivantes :

MAYER : $\nu_s = 0{,}531\ \nu_a + 1477 \quad (cm^{-1})$

(pour les amino et acéthylamino naphtalène sulfonamides)

KIRSCHE : $\nu_s = 0{,}6\ \nu_a + 1447 \quad (cm^{-1})$

(pour les naphtalène α sulfonamides substituées en positions 7 et 5 , les naphtalène β sulfonamides substituées en position 8)

Nous avons cherché une relation entre les fréquences ν_s et ν_a de nos dérivés :

Acides sulfamoyl naphtalène carboxyliques :

Carboxy	Sulfonamide	ν_a (cm^{-1})	ν_s (cm^{-1})
1	3	3338	3249
1	4	3369	3265
1	5	3357	3251
1	6	3392	3285
1	7	3400	3270
2	5	3379	3254
2	6	3340	3252
2	7	3375	3280
2	8	3370	3265

Tableau 25

Naphtalène disulfonamides :

On attend normalement 4 vibrations de valence correspondant aux 2 fonctions sulfonamide . En fait cette différence n'est perceptible que dans les dérivés 1-4 et 1-6. Il se peut également que ce dédoublement soit dû à des associations entre molécules ; ce qui est fréquent à l'état solide (112).

Position	ν_a (cm^{-1})	ν_s (cm^{-1})
1 - 3 (2 - 4)	3370	3260
1 - 4	3380 - 3355	3275 - 3265
1 - 5	3370	3270
1 - 6 (2 - 5)	3375 - 3336	3275 - 3253
1 - 7 (2 - 8)	3359	3261
2 - 6	3320	3240
2 - 7	3350	3255

Tableau 26

Pour ces dérivés, la corrélation obtenue est satisfaisante :

L'équation proposée est la suivante :

$$\nu_s = 0{,}551\ \nu_a + 1410\ (cm^{-1})\ \text{(coeff. corrél. : 0,9)}$$

Par contre pour les acides sulfamoyl naphtalène carboxyliques, on observe une forte dispersion.

Ceci peut s'expliquer par une dissymétrie des deux H du groupe NH_2 , dissymétrie engendrée par les liaisons hydrogène pouvant exister entre les deux fonctions SO_2NH_2 et COOH.

Nous avons traduit graphiquement les résultats obtenus (annexe III, figure 1).

Les différentes équations proposées par MAYER, KIRSCHE et nous-mêmes sont très voisines, mais par contre assez éloignées de l'équation de BELLAMY.

De son côté, MORITZ (111) ayant étudié les vibrations infra-rouge de la fonction amide, a proposé une équation différente des précédentes.

La relation existant entre ν_s et ν_a n'apparaît pas comme caractéristique de NH_2 mais de la fonction à laquelle appartient ce groupement.

Il semble donc que les intéractions électroniques pouvant exister entre S = O et N - H modifient la constante de rappel de la liaison N - H.

2) Vibrations de valence SO_2

Ces vibrations ont fait l'objet de nombreuses études (112 à 116).

Comme dans le cas de NH_2 on observe deux vibrations, l'une symétrique, l'autre antisymétrique.

Les domaines de fréquences proposés dans la littérature sont les suivants :

ν_a : 1380 - 1325 cm^{-1}

ν_s : 1180 - 1140 cm^{-1}

L'attribution de ces fréquences est délicate car la région étudiée est très riche en vibrations.

En accord avec Kolesnik et Kozlov (116) nous avons constaté que ces deux absorptions se décomposaient en plusieurs vibrations, d'intensités assez fortes.

En comparant les spectres de nos dérivés à ceux des acides naphtalène carboxyliques et des naphtalène sulfonamides, nous avons pu localiser les domaines suivants :

	Acides sulfamoyl naphtalène carboxyliques	Naphtalène disulfonamides
ν_s (cm^{-1})	2 bandes intenses entre : 1150 et 1170	2 bandes intenses entre : 1150 et 1170
ν_a (cm^{-1})	2 bandes intenses entre : 1310 et 1350	1 bande intense entre : 1320 et 1330

Tableau 27

BELLAMY et WILLIAMS (117) ont montré que l'absence de couplage de ces vibrations avec les autres fréquences devait conduire à une relation linéaire du même type que celle observée avec NH_2.

Nous avons donc cherché une relation entre les fréquences symétriques et antisymétriques de nos dérivés :

Acides sulfamoyl naphtalène carboxyliques :

Carboxy	Sulfonamide	ν_a (cm^{-1})	ν_s (cm^{-1})
1	3	1330	1157
1	4	1340	1170
1	5	1325	1166
1	6	1334	1160
1	7	1343	1157
2	5	1320	1164
2	6	1335	1162
2	7	1325	1168
2	8	1335	1162

Tableau 28

Naphtalène disulfonamides :

Position	ν_a (cm^{-1})	ν_s (cm^{-1})
1 - 3 (2 - 4)	1328	1162
1 - 4	1320	1159
1 - 5	1320	1157
1 - 6 (2 - 5)	1325	1161
1 - 7 (2 - 8)	1332	1166
2 - 6	1328	1163
2 - 7	1325	1164

Tableau 29

Lorsque les pics sont dédoublés, la valeur indiquée correspond à la moyenne des deux fréquences.

Pour les disulfonamides la corrélation est assez bonne :

$$\nu_s = 0{,}70\ \nu_a + 234\ (cm^{-1})\ \text{(coeff. correl : = 0,9)}$$

Par contre la dispersion est importante pour les acides sulfamoyl naphtalène carboxyliques et ceci pour la raison précédemment évoquée.

Ces résultats sont traduits graphiquement dans l'annexe III figure 2 .

3) Vibration de valence S - N

Les composés possèdant un groupe C - S - N ont en commun deux bandes caractéristiques (104 - 118) :

- L'une aux alentours de 900 cm^{-1}
- L'autre située entre 1000 et 1100 cm^{-1}

La bande à 900 cm^{-1} est généralement attribuée à la vibration de valence ν (S - N). Par contre les auteurs restent partagés sur l'attribution de l'autre fréquence (106 à 110).

Naphtalène disulfonamides

Tous ces composés ont en commun une bande assez large, d'intensité moyenne, entre 9oo et 92o cm^{-1}.

On observe également un pic d'intensité plus faible entre 1060 et 1100 cm^{-1}. Ce pic se retrouve sous une forme très atténuée dans les spectres des acides naphtalène α et β carboxyliques :

Il semble donc que la fréquence aux alentours de 1100 cm^{-1} ne soit pas totalement caractéristique de la fonction sulfonamide.

Acides sulfamoyl naphtalène carboxyliques

Ces composés présentent généralement 2 bandes dans le domaine 900 - 930 cm^{-1} :

- l'une est relative à la vibration ν (S - N)
- l'autre à la vibration ω(OH ... O)

Nous ne pouvons en faire une attribution plus précise.

4) Vibration de valence C - S

Cette vibration a fait l'objet de peu d'études. Les auteurs restent partagés à son sujet :

CROSS (106) attribue à la liaison Aryl - S le domaine :

1110 - 1070 cm^{-1}

SCHREIBER (107) lui donne comme domaine : 600 - 700 cm^{-1}

BELLAMY (108) ayant observé une bande à 1090 cm^{-1} dans les diphényl sulfoxydes l'a attribuée à une vibration du cycle.

COLTHUP (109) présente la fréquence à 1090 cm^{-1} comme une vibration du cycle ayant un caractère de vibration C - S.

BRADMULLER (105) attribue cette vibration à la fois à une vibration du cycle et à la vibration C - S.

HADZI (110) a montré que cette bande apparaissait systématiquement dans tous les composés du type X - SO_2 - Y. Il l'a caractérisée comme étant la première harmonique d'une vibration de déformation de SO_2.

Tous nos composés présentent dans le domaine 1110 - 1065cm^{-1} un pic fin d'intensité moyenne.

Cette vibration n'apparaît pas dans les spectres des naphtylamines, et par contre apparaît sous une forme très atténuée dans les spectres des acides naphtalène α et β carboxyliques.

D'autre part le spectre du benzène sulfonamide présente dans cette même région une absorption intense.

L'explication donnée par Brandmüller (105) nous paraît la meilleure.

En conséquence, nous avons attribué le domaine 1110 - 1065 cm^{-1} à une vibration de Ar - S.

5) Vibrations de déformation de NH_2

Les études qui s'y rattachent concernent essentiellement les fonctions amine et amide. Très peu d'études ont été faites sur les sulfonamides.

MAYER (3) attribue le domaine 1630 - 1650 cm^{-1} à la vibration de déformation $\delta(NH_2)$ de la fonction amine.

BELLAMY (108) propose pour la fonction amide la région 1440 cm^{-1}.

COLTHUP (109) attribue trois bandes à cette même fonction ;

$\delta(NH_2)$: 1620 - 1670 cm^{-1} (forte intensité)

$\omega(NH_2)$: 1150 cm^{-1}

$r(NH_2)$: 600 - 750 cm^{-1} (bande large)

BRANDMÜLLER (105) ayant étudié le benzène sulfonamide donne comme domaine : 1630 - 1640 cm^{-1}

L'étude de nos spectres nous montre deux bandes :

- l'une d'intensité moyenne entre 1610 et 1640 cm^{-1}
- L'autre de forte intensité aux alentours de 1550 cm^{-1}

Ceci nous a conduit à faire une étude comparative entre différents spectres que nous possèdions au laboratoire.

Les conclusions sont résumées dans le tableau suivant :

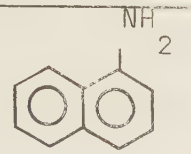
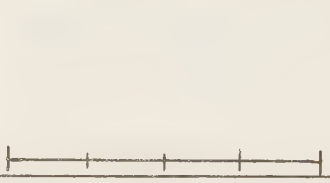
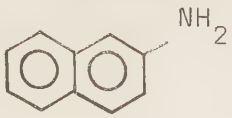
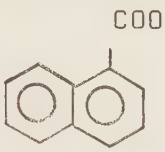
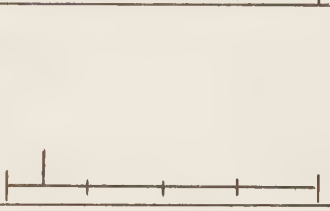
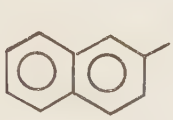
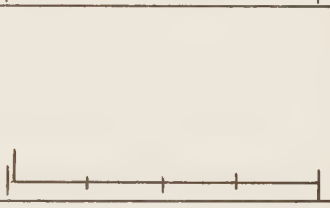
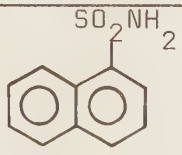
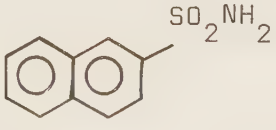
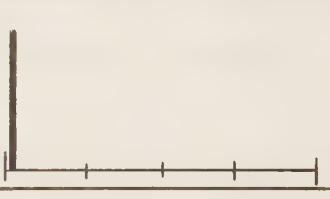
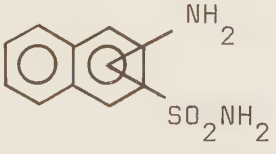
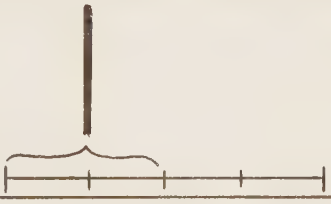
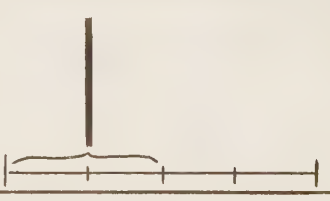
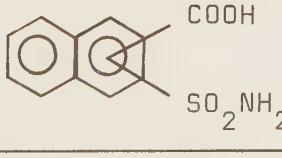
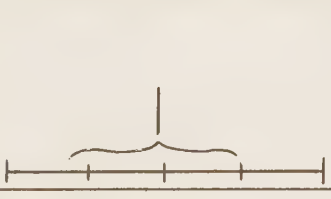
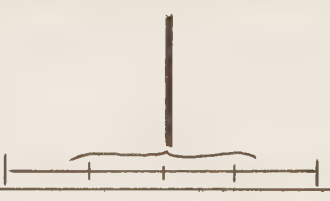
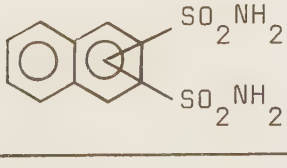
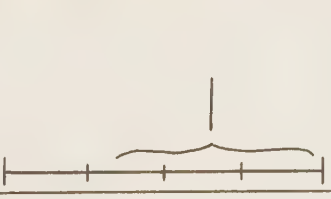
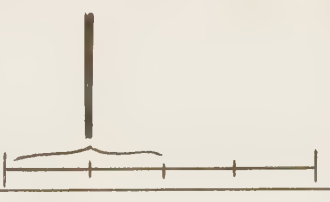
	Domaine 1650 - 1610 cm^{-1}	Domaine 1580 - 1540 cm^{-1}
		
		
		
		
		
		
		
		
		

Tableau 30

Il ressort de cette étude que le domaine de plus basse fréquence est vraisemblablement caractéristique de la fonction sulfonamide, l'autre pouvant être attribué au cycle et à la fonction amine lorsque celle-ci est présente.

	$\delta (NH_2)$
Acides sulfamoyl naphtalène carboxyliques	1575 - 1540 cm^{-1}
Naphtalène disulfonamides	1580 - 1560 cm^{-1}

Tableau 31

Il ne nous a pas été possible de mettre en évidence la vibration $\omega(NH_2)$ celle-ci étant masquée par la vibration intense $\nu_s(SO_2)$.

Pour la vibration r (NH_2) l'attribution reste incertaine :

Acides sulfamoyl naphtalène carboxyliques : 700 - 660 cm^{-1}

Naphtalène disulfonamides : 650 - 640 cm^{-1}

6) Vibrations de déformation SO_2

KOLESNIK et KOZLOV (116) signalent deux domaines de fréquence pour les composés du type Ar - SO_2 - Cl :

ω (SO_2) : 532 - 570 cm^{-1} (dédoublement pour Ar (SO_2Cl)$_2$)

δ (SO_2) : 562 - 610 cm^{-1}

FREEMAN et HAMBLY (115) notent l'apparition de deux bandes dans le domaine : 530 - 600 cm^{-1}

BRANDMÜLLER (105) attribue au benzène sulfonamide les vibrations suivantes :

ω (NH_2) : 540 cm^{-1}

δ (NH_2) : 560 cm^{-1}

Ces domaines étant très riches en fréquences, l'attribution reste délicate.

Nous avons dans une premier temps repéré ces bandes sur les naphtalènes α et β sulfonamides par comparaison avec les spectres des acides naphtalène α et β carboxyliques.

	ω (SO_2) cm^{-1}	δ (SO_2) cm^{-1}
α SO_2NH_2	540	560
β SO_2NH_2	539	561

Tableau 32

Pour les dérivés disubstitués les domaines sont les suivants :

	ω (SO_2) cm^{-1}	δ (SO_2) cm^{-1}
Acides sulfamoyl naphtalène carboxyliques	530 - 550	550 - 570
Naphtalène disulfonamides	530 - 560	550 - 580

Tableau 33

7) Tableau récapitulatif

Attribution	Acides sulfamoyl naphtalène carboxyliques (cm^{-1})	naphtalène disulfonamides (cm^{-1})
ν_a (NH_2)	3400 - 3340	3370 - 3320
ν_s NH_2	3290 - 3250	3270 - 3240
δ (NH_2)	1575 - 1540	1580 - 1560
ν_a (SO_2)	1350 - 1310	1330 - 1320
ν_s (SO_2)	1170 - 1150	1180 - 1150
ν (Ar - S)	1110 - 1065	1110 - 1065
ν (S - N)	920 - 900	920 - 900
r (NH_2)	700 - 660	650 - 640
ω (NH_2)	masquée par ν_s (SO_2)	masquée par ν_s (SO_2)
δ (SO_2)	570 - 550	580 - 550
ω (SO_2)	550 - 530	560 - 530

Tableau 34

B Groupe COOH

Cette fonction a fait l'objet de nombreuses études en spectrométrie infra-rouge ; nous avons résumé dans le tableau 35 les domaines de fréquence proposés par différents auteurs ainsi que ceux que nous avons identifiés sur nos dérivés.

Les spectres de nos produits ayant été effectués en phase solide, les fréquences observées correspondent uniquement à des vibrations entre molécules associées.

Tableau 35

Affectation	Colthup (109) (cm^{-1})	Virey (2) (cm^{-1})	Hidalgo (119) (cm^{-1})	Combelas (120) (cm^{-1})	Acides sulfamoyl naphtalène carboxyliques (cm^{-1})
ν (OH) (libre)	3580 - 3500	3450 - 3384	3600		-
ν (OH) (lié)	3000 (massif)	2900 - 2500	3500 - 3200		3100 - 2800 (large massif)
Bandes de combinaison, harmoniques	2700 - 2500				2700 - 2500
ν (C=O) libre	1800 - 1740		$\simeq$ 1700	1734	-
ν (C=O) lié	1740 - 1680	1704 - 1650		1690	1700 - 1678
δ (OH) (lié)	1440 - 1395	$\simeq$ 1350 intéractions entre ν (CO) et δ (OH)	1625 - 1225	$\simeq$ 1400	1440 - 1400
δ (OH) (libre)	1380 - 1280				-
ν (C-O) lié	1315 - 1280				1310 - 1280
ν (C-O) libre	1190 - 1075			1282 - 1252	-
ρ (OH)		1150	1225 - 1015		masquée par $\nu_a(SO_2)$
ω (OH ... O)	$\simeq$ 940	810 - 770	930 - 912	923 - 744	940 - 890 dédoublée

II Vibrations du noyau naphtalénique

A spectre du naphtalène

Le naphtalène possède n = 18 atomes

Ces n atomes donnent lieu à 3n - 6 soit 48 vibrations.

Ces vibrations sont classées en 4 types :

- Vibrations de valence ν (C-H)
- Vibrations de valence ν (C-C)
- Vibrations de déformation dans le plan : δ (C - H)
  hors du plan : γ (C - H)
- Vibrations de déformation du squelette : Γ (C - C)

La symétrie de cette molécule étant du type D_2h :

- 20 vibrations sont actives en infra-rouge
- 24 vibrations sont actives en Raman.
- 4 vibrations sont inactives.

Les vibrations actives en infra-rouge se décomposent ainsi :

- 4 vibrations ν(C - H)
- 5 vibrations ν(C - C)
- 4 vibrations δ(C - H)
- 2 vibrations γ(C - H)
- 5 vibrations Γ(C - C)

Toute substitution va modifier la symétrie du noyau. Il s'en suivra des modifications dans le nombre de bandes actives en I.R., dans leurs fréquences et dans leurs intensités.

Nous tenterons dans cette étude de localiser les bandes du naphtalène en analysant nos différents spectres.

(1) : Acide sulfamoyl naphtalène carboxyliques

(2) : Naphtalène disulfonamides

Vibrations de valence ν (C - H) :

Affectation	Luther (94) cm^{-1}	Lippincott (89) cm^{-1}	Pimentel (92) cm^{-1}	Wiberley (93) cm^{-1}	Domaines observés cm^{-1}
ν_1(C-H)	3086	3072	3070	3081	(1) masqué par OH (2) 3060 - 3080
ν_2 (C-H)	3056	3014	3033	3062	?
ν_3(C-H)	3029	2976	2984	3028	(1) masquée par OH (2) 3020 - 3030
ν_4(C-H)	2968	2947	2968	3001	

Tableau 36

Vibrations de valence ν (C - C)

Affectation	Luther cm^{-1}	Lippincott cm^{-1}	Pimentel cm^{-1}	Claverie (88) cm^{-1}	Domaines observés cm^{-1}
ν_1 (C-C)	1718	1680	1662	1660	(1) masquée par ν (C = O) (2) ?
ν_2 (C-C)	1595	1595	1594	1596	(1) 1600 - 1580 (2) 1595 - 1585
ν_3 (C-C)	1509	1510	1519	1509	(1) 1515 - 1500 (2) 1510 - 1500
ν_4 (C-C)	1389	1387	1385	1389	(1) 1395 - 1380 (2) 1389 - 1385
ν_5 (C-C)	823	876	880	825	(1) 885 - 880 (2) 900 - 880

Tableau 37

Vibrations de déformation δ (C-H)

Affectation	Luther cm^{-1}	Lippincott cm^{-1}	Pimentel cm^{-1}	Claverie cm^{-1}	Domaines observés cm^{-1}
δ_1 (C-H)	1265	1268	1266	1266	(1) 1270 - 1250 (2) 1272 - 1268
δ_2 (C-H)	1144	1211	1146	1136	(1) 1145 - 1138
δ_3 (C-H)	1125	1139	1133	1126	(2) 1138 - 1136
δ_4 (C-H)	1008	1012	1014	1008	(1) 1000 - 980 (2) 995 - 985

Tableau 38

Vibrations de déformation γ (C-H)

Affectation	Luther cm^{-1}	Lippincott cm^{-1}	Pimentel cm^{-1}	Claverie cm^{-1}	Domaines observés cm^{-1}
γ_1 (C-H)	955	957	953	954	(1) 980 - 960 (2) 980 - 960
γ_2 (C-H)	780	782	778	782	(1) 800 - 780 (2) ?

Tableau 39

Vibrations de déformation du squelette Γ (C - C)

Affectation	Luther cm^{-1}	Lippincott cm^{-1}	Pimentel cm^{-1}	Claverie cm^{-1}	Domaines observés cm^{-1}
Γ_1 (C-C)	618	752	620	753	(1) 760 - 750 (2) 760 - 750
Γ_2 (C-C)	585	618	581	618	(1) 610 - 580 (2) 605 - 595
Γ_3 (C-C)	478	475	475	475	(1) 480 - 460 (2) 490 - 465
Γ_4 (C-C)	362	361	362	362	(1) 390 - 420 ? (2) 400 - 430 ?
Γ_5 (C-C)	176	176	176	-	-

Tableau 40

B Vibrations caractéristiques de la substitution

On appelle ainsi les vibrations de déformation hors du plan des hydrogènes attachés au noyau naphtalènique.

Elles se situent dans la zone : 670 - 900 cm^{-1}

Les études effectuées sur le benzène, puis sur le naphtalène (121 à 124) ont montré que les vibrations les plus intenses de ce domaine correspondaient à des atomes d'hydrogène adjacents vibrant en phase :

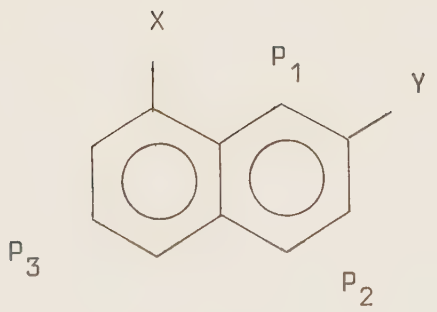
P_1 : Fréquence de vibration d'un atome H isolé

P_2 : Fréquence de 2 atomes H vibrant en phase

P_3 : Fréquence de 3 atomes H vibrant en phase

P_4 : Fréquence de 4 atomes H vibrant en phase

Exemple :



Les différents auteurs ayant émis l'hypothèse qu'il n'existait pas de couplage entre ces différents vibrateurs, on peut donc théoriquement prévoir les positions de substitution sur le noyau. Cependant des difficultés surgissent lorsque les substituants inter réagissent avec le noyau :

Les domaines de fréquence de ces vibrateurs ne sont donc pas ponctuels mais segmentaires.

L'examen des dérivés mono-substitués nous a permis d'illustrer ce résultat :

Naphtalène α substitué :

Affectation	Werner cm^{-1}	Claverie cm^{-1}	Wang cm^{-1}	α carboxy cm^{-1}	α sulfonamide cm^{-1}
P_3	810 - 784	802 - 788	813 - 784	810	807
P_4	780 - 760	776 - 764	782 - 765	773	769

Tableau 41

Naphtalène β substitué :

Affectation	Werner cm^{-1}	Claverie cm^{-1}	Wang cm^{-1}	β Carboxy cm^{-1}	β Sulfonamide cm^{-1}
P_1	910 - 850	852 - 841	862 - 835	868	855
P_2	835 - 805	837 - 807	809 - 777	832	830
P_4	760 - 735	744 - 738	758 - 741	760	757

Tableau 42

L'examen de ces tableaux nous montre que les fréquences de nos dérivés se situent à l'extrémité supérieure des domaines déterminés par les différents auteurs, et plus particulièrement en ce qui concerne le carboxy.

La bande P_4 (α) semble cependant faire exception.

WANG et SANDERS proposent l'explication suivante :

- d'une part les fréquences des vibrateurs augmentent avec le caractère attracteur des substituants,

- d'autre part cette modification dépend de la position du substituant sur le noyau aromatique :

La perturbation engendrée sur le noyau par un substituant placé en position α se fait principalement sentir sur le cycle porteur de ce substituant (c'est-à-dire sur P_3 (α) et non sur P_4 (α)).

Par contre, lorsque le substituant se trouve en position , la perturbation s'étend aux deux cycles (P_1 (β), P_2(β), P_4(β)).

Etude des dérivés disubstitués :

Nous avons comparé nos résultats à ceux obtenus par WERNER sur des dérivés disubstitués du naphtalène :

Position	Affectation	Werner cm^{-1}	Acides sulfamoyl naphtalène carboxyliques cm^{-1}	naphtalène disulfonamides cm^{-1}
1 - 3 (2 - 4)	P_1 P_4	890 - 850 775 - 745	865 741	860 773
1 - 4	P_2 P_4	835 - 820 770 - 750	masquée 740	842 masquée
1 - 5	P_3	795 - 770	798	803
1 - 6 (2 - 5)	P_1 P_2 P_3	910 - 830 830 - 810 800 - 775	842 - (840) 817 - (818) 802 - (805)	820 810 800
1 - 7 (2 - 8)	P_1 P_2 P_3	910 - 850 840 - 820 760 - 730	848 - (850) 830 - (845) 803 - (806)	masquée 843 masquée
2 - 6	P_1 P_2	910 - 850 830 - 815	832 815	875 822
2 - 7	P_1 P_2	910 - 850 845 - 825	845 810	852 masquée

Tableau 43

Il est intéressant de constater dans le cas des acides sulfamoyl naphtalène carboxyliques que pour deux substitutions symétriques (ex. 1-6, 2-5) les fréquences des pics de substitution sont pratiquement identiques alors que les domaines de fréquence de ces mêmes pics varient énormément d'une position à une autre.

Dans l'hypothèse de Wang, ce fait peut confirmer l'analogie des effets électroniques engendrés par les substituants SO_2NH_2 et COOH.

Conclusion

L'étude spectrométrique de nos dérivés dans le KBr nous a permis :

- de préciser les fréquences caractéristiques de la fonction SO_2NH_2
- de retrouver dans nos spectres les bandes d'absorption de la fonction acide carboxylique et du naphtalène.

Il est cependant regrettable que la très faible solubilité de nos produits dans les solvants utilisables en I.R. ne nous ait pas permis d'associer à ce travail une étude en solution afin d'éliminer les phénomènes de cristallisation et d'associations inter-moléculaires, fréquents à l'état solide.

QUATRIEME PARTIE

APPLICATION DES RESULTATS AUX RELATIONS LINEAIRES D'ENERGIE LIBRE

L'introduction d'un substituant sur une molécule porteuse d'un groupe réactif, modifie le niveau d'énergie de ce groupe réactif.

Il s'en suit que toute propriété du groupe réactif (constante de dissociation acide-base, vibration I.R. ...etc.) pouvant être influencée par la modification de son niveau d'énergie, peut être reliée aux effets électroniques de ce substituant.

I Rappel sur les relations d'énergie libre

A Les équations de type Hammet

HAMMET, le premier (55 - 56) a cherché à quantifier les effets électroniques des substituants, et à les relier aux variations des propriétés physiques du groupe réactif.

Il a proposé l'équation suivante :

$$\alpha - \alpha_o = \rho\sigma$$

α_o : Propriété de la molécule non substituée

α : Propriété de la molécule substituée

σ : constante mesurant les effets électroniques du substituant

ρ : Constante de réaction indépendante du substituant

Cette équation a été établie à l'aide d'une "réaction modèle" : Les constantes de dissociation acide-base des acides benzoïques substitués (57). Le choix de ce modèle avait alors l'avantage d'être particulièrement sensible aux divers effets électroniques des substituants.

Par la suite, cette équation a été appliquée avec plus ou moins de succès dans différents domaines.

Il s'en est suivi un foisonnement de constantes σ propres à chaque réaction envisagée (58 à 62), ce qui était contraire à la définition de HAMMET et au caractère prévisionnel de son équation.

Le fait que ces différentes constantes ne pouvaient être utilisées que dans un domaine restreint montrait bien qu'elles ne rendaient pas parfaitement compte des différents effets électroniques des substituants.

Dans une seconde phase, les auteurs ont cherché à séparer ces différents effets (inductifs, mésomères, etc...), ce qui a conduit à des équations plus complexes (63 à 70) de la forme :

$$\alpha - \alpha_o = \sum \rho_i \sigma_i$$

Récemment, THIROT (71 à 75) a proposé une équation qui a l'avantage d'être très générale car indépendante du système moléculaire envisagé.

B L'équation de THIROT

A partir des données de la littérature concernant les dérivés benzèniques, THIROT a constaté que d'une manière générale les différents auteurs n'étaient unanimes que sur un seul point : l'effet inductif.

Partant des constantes inductives (σ^{H}_{X}) définies par TAFT (76-77), il a appliqué l'équation de Hammet à différentes séries. Les corrélations obtenues avec certains substituants (H, CN, NO_2 , SO_2NH_2 ....) sont très bonnes. Par contre d'autres substituants porteurs de doublets libres (F, Cl, Br, I) s'écartaient d'une manière systématique de la droite précédemment définie, et ceci quel que soit le type de réaction envisagée. Il les a ramenés artificiellement sur la "droite inductive" par application d'un facteur correctif $\Delta\sigma^{H}_{1X}$ Enfin, dans certaines réactions, quelques substituants (CH_3, NR_2, OR,) continuent à dévier après application de $\Delta\sigma^{H}_{1X}$. Il les a ramenés de la même manière sur la droite par application d'un deuxième facteur correctif $\Delta\sigma^{H}_{2X}$.

Les constantes $\Delta\sigma^{H}_{1X}$ et $\Delta\sigma^{H}_{2X}$ caractérisent les effets électroniques non décrits par les constantes inductives de TAFT.

Pour une molécule X-Z-Y

X : substituant (non chargé)

Z : système transmetteur

Y : groupe réactif

L'équation de THIROT est de la forme :

$$\alpha - \alpha_o = \rho(\sigma_x^H - r \Delta\sigma_{1x}^H - s\Delta\sigma_{2x}^H)$$

α_o : Propriété de Y pour la molécule non substituée

α : Propriété de Y pour la molécule substituée par X

ρ : Constante de réaction dépendant de - Y
- Z
- de la réaction envisagée
- du milieu réactionnel

r, s : Constantes caractéristiques du système transmetteur (Z)

σ_x^H , $\Delta\sigma_{1x}^H$, $\Delta\sigma_{2x}^H$: Constantes caractéristiques du substituant (X)

Le comportement des groupes chargés ne peut être décrit par les seules constantes σ , $\Delta\sigma_1$, $\Delta\sigma_2$.

THIROT a émis l'hypothèse que ces substituants agissent généralement par effet inductif, et par effet de champ s'atténuant proportionnellement à la distance.

L'équation s'écrit alors :

$$\alpha - \alpha_o = \rho\sigma_x^H + k \frac{E_x}{d_z}$$

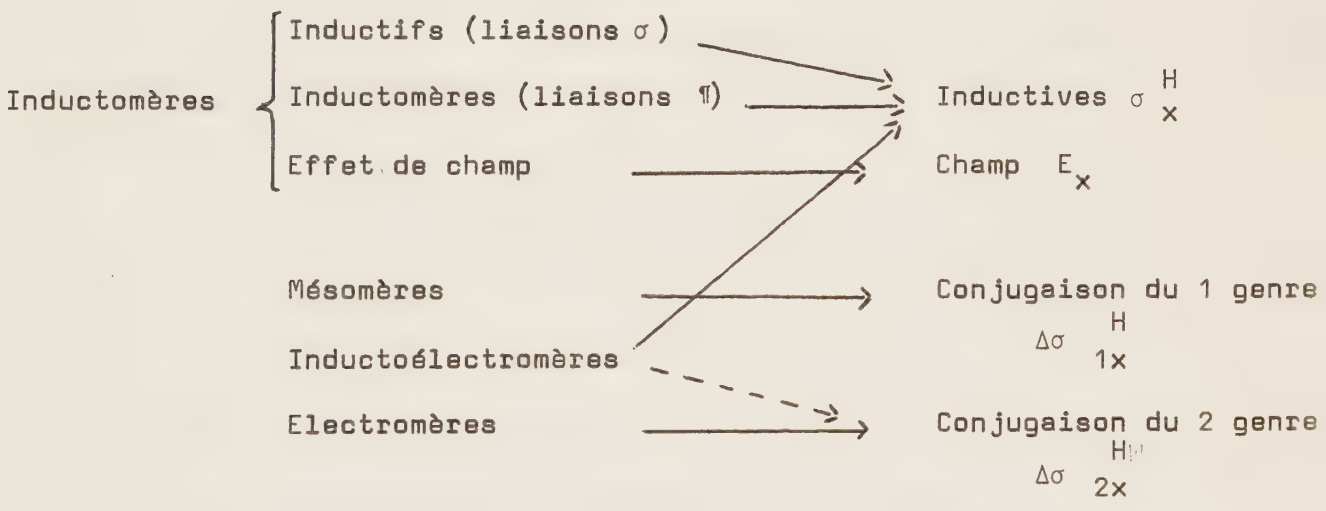
E_x : constante caractéristique du substituant chargé (X)

k : constante dépendant de Y et du milieu

d_z : distance entre le groupe réactif (Y) et le substituant (X).

Les constantes σ^H_x , $\Delta\sigma^H_{1x}$, $\Delta\sigma^H_{2x}$, E_x rendent compte des divers effets électroniques des substituants.

THIROT les a mis en correspondance avec la classification établie par DEWAR :



L'équation de Hine (principe de symétrie) (78 - 79) appliquée à l'équation de THIROT conduit à la décomposition de ρ et de k en fonction des constantes du groupe réactif (Y) dans ses deux états :

Etat Initial $X - Z - Y_1 \longrightarrow X - Z - Y_2$ Etat final

$$\rho = \tau_z \left[\delta\sigma^{H}_{Y} - r_{z-1}\, \delta\Delta\sigma^{H}_{1Y} - s_{z-1}\, \delta\Delta\sigma^{H}_{2Y} + \frac{\delta E_y}{d_z} \right]$$

$$k = k' \frac{\delta E_y}{d_z}$$

A ce stade de la décomposition, τ_z et k' englobent tous les autres facteurs pouvant intervenir (système transmetteur, température, milieu réactionnel etc...)

$$\delta\sigma^{H}_{Y} = \sigma^{H}_{Y2} - \sigma^{H}_{Y1} \qquad \delta E_Y = E_{Y2} - E_{Y1}$$

$$\delta\Delta\sigma^{H}_{1Y} = \Delta\sigma^{H}_{1Y2} - \Delta\sigma^{H}_{1Y1} \qquad \delta\Delta\sigma^{H}_{2Y} = \Delta\sigma^{H}_{2Y2} - \Delta\sigma^{H}_{2Y1}$$

r_{z-1}, s_{z-1} : constantes caractéristiques du système transmetteur inverse (X groupe réactif, Y substituant).

A son tour, τ_z peut être décomposé de la façon suivante :

$$\tau_z = \theta_z \gamma t^s$$

θ_z : constante caractéristique du système transmetteur (Z) ayant le sens d'un coefficient de transmission de l'effet inductif.

t^s : grandeur caractéristique du solvant
t^s est pris égal à 1 pour l'eau (73)

γ : grandeur dépendant de la série réactionnelle (ex : pK des acides carboxyliques), et des autres conditions de la réaction (température, etc...).

k' est supposé être uniquement fonction du solvant (73)

K' = 0,209 pour l'eau

Cette équation présente plusieurs avantages :

- Elle tient compte de tous les effets électroniques des substituants
- Elle n'est pas limitative sur le système moléculaire envisagé ce qui permet son application à tous les systèmes transmetteurs (benzène, naphtalène, hétérocycles)
- La décomposition de ρ et de k permet d'accéder intimement aux divers paramètres qui régissent les propriétés du groupe réactif.

II Interprétation des résultats

Nous avons effectué sur nos dérivés trois séries de mesure, permettant d'étudier la transmission des effets électroniques des substituants à travers le noyau naphtalènique :

- Les fréquences d'absorption ultra-violette
- Les constantes de réaction acide-base
- Les fréquences d'absorption infra-rouge.

Ces trois propriétés étant de caractère électronique, toute variation de l'une d'entre elles reflète une modification énergétique de la molécule.

Il convient cependant d'aborder chacune d'entre elles d'une manière spécifique vis-à-vis des relations d'énergie libre et plus particulièrement de l'équation de THIROT.

A Etude de l'absorption ultra-violette

Dans ce cas précis, le système absorbant n'est pas le groupe réactif (Y), mais l'entité constituée par le système transmetteur (Z) (c'est-à-dire le noyau naphtalènique) et le groupe réactif.

L'équation de THIROT dans sa forme originelle n'est pas, de ce fait, directement exploitable.

D'autre part, nous avons vu qu'au niveau de l'interprètation des phénomènes, l'influence des substituants (et plus particulièrement de ceux dont la structure est complexe), est différemment expliquée (25 à 28, 37 à 44). Il ne nous est donc pas actuellement possible de caractériser cette influence à l'aide des constantes σ et $\Delta\sigma$ définies par THIROT.

Dans ce domaine, nous limiterons notre étude aux conclusions qualitatives précédemment énnoncées.

B Etude de l'absorption infra-rouge

La littérature mentionne de nombreuses corrélations entre les fréquences infra-rouge, les constantes de dissociation acide-base, et les constantes de substituant.

Les essais de corrélation effectués entre les pK et les vibrations infra-rouge des groupes correspondants n'ont donné aucun résultat.

En effet, les spectres exécutés en phase solide dans le KBr font intervenir en plus des phénomènes électroniques, des phénomènes de cristallisation et de liaisons inter-moléculaires. La très faible solubilité de nos produits dans les solvants organiques ne nous a pas permis d'effectuer une étude en solution.

D'autre part, ne travaillant pas sur une même position de substitution (c'est-à-dire avec un même système transmetteur), il ne nous a pas été possible d'effectuer des corrélations à l'aide de l'équation de THIROT.

C Etude des constantes de dissociation acide-base

Au contraire des absorptions dans l'ultra-violet et l'infra-rouge, l'équation de THIROT primitivement établie à partir de mesures de constantes de dissociation, se prête remarquablement bien à l'interprètation de ces phénomènes.

Les études précédemment effectuées au laboratoire sur les dérivés sulfonamidés du naphtalène, ont porté d'une part sur les amino et les acétylamino naphtalène sulfonamides et d'autre part sur trois positions de substitution.

Il nous a paru intéressant de poursuivre ces travaux afin d'accéder, à la lueur des résultats précédemment obtenus, aux constantes de substituant du groupe SO_2NH^- : C'est ce qui a conditionné le choix de nos deux séries.

1) Etude des acides sulfamoyl naphtalène carboxyliques

Ces dérivés nous ont permis de traiter le problème sous deux aspects :

- COOH est le groupe réactif, SO_2NH_2 le substituant
- SO_2NH_2 est le groupe réactif, COO^- est le substituant.

a) COOH groupe réactif, SO_2NH_2 substituant

A partir des données de la littérature, concernant les acides naphtalène carboxyliques substitués - (80 - 81), VIREY a pu déterminer graphiquement les constantes de réaction ρ de ces dérivés.

Par application de l'équation de THIROT, il nous est donc possible de prévoir les pK des acides naphtalène carboxyliques substitués par la fonction SO_2NH_2 et de comparer ces valeurs aux pK déterminés expérimentalement.

$$pK_{SO_2NH_2} - pK_H = \rho \left(\sigma^{H}_{SO_2NH_2} - r\, \Delta\sigma_1{}^{H}_{SO_2NH_2} - s\, \Delta\sigma_2{}^{H}_{SO_2NH_2} \right)$$

$\sigma^{H}_{SO_2NH_2} = 3,25$ pK acide naphtalène α carboxylique : 3,68

$\Delta\sigma_1{}^{H}_{SO_2NH_2} = 0$

$\Delta\sigma_2{}^{H}_{SO_2NH_2} = 0$ pK acide naphtalène β carboxylique : 4,18

$$pK_{SO_2NH_2} = 3,25\ \rho + pK_H$$

Les résultats obtenus sont les suivants :

* Position	ρ (VIREY)	pK (calculés)	pK (mesurés)
α - 3	- 0,17	3,11	3,28
α - 4	- 0,23	2,92	2,74
α - 5	- 0,14	3,22	3,20
α - 6	- 0,10	3,34	3,45
α - 7	- 0,09	3,38	3,40
β - 5	- 0,11	3,81	3,82
β - 6	- 0,12	3,80	3,86
β - 7	- 0,10	3,84	3,84
β - 8	- 0,09	3,97	3,87

Tableau 44

* α et β sont relatifs au groupe réactif COOH

La moyenne des écarts entre les pK calculés et les pK mesurés est inférieure à 0,07. L'accord est donc satisfaisant.

Les calculs effectués par Mayer sur les naphtylamines substituées, lui ont permis d'accéder aux coefficients de transmission θ_z du naphtalène.

Nous pouvons donc à partir de ces données calculer les constantes de réaction ρ des acides naphtalène carboxyliques substitués et les comparer aux valeurs déterminées graphiquement par VIREY.

Si nous effectuons la décomposition de ρ , celle-ci nous conduit à une expression de la forme :

$$\rho = \gamma\theta_z t^s \left[\delta\sigma^H_{COOH} + \frac{\delta E_{COOH}}{d_z} \right]$$

$$\delta\sigma_{COOH} = \sigma^H_{COO^-} - \sigma^H_{COOH}$$

$$\delta E_{COOH} = E_{COO^-} - E_{COOH}$$

$$\sigma^H_{COO^-} - \sigma^H_{COOH} \simeq -0,2$$

$$E_{COOH} = 0$$

$$E_{COO^-} = -2,8$$

$t^s = 1$ dans l'eau à 25°C

Les valeurs de θ_z ont été calculées par MAYER à partir des données de la littérature (82 à 84)

γ est choisi égal à l'unité pour les acides carboxyliques (3), et sert ainsi de référence pour la détermination des γ des autres séries réactionnelles.

Par définition, les distances d_z entre le substituant et le groupe réactif sont mesurées en prenant comme unité la longueur de la liaison carbone-carbone dans le noyau benzènique.

Nous avons pris pour le calcul la distance de l'atome de soufre au centre de la droite qui joint les deux atomes d'oxygène du carboxy.

La constante de réaction peut s'écrire :

$$\rho = \theta_z \left[- 0,2 - \frac{2,8}{d_z} \right]$$

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-après :

* Position	θ_z (MAYER)	d_z	ρ (VIREY)	ρ (calculés)	ECARTS
α - 3	0,19	4,15	- 0,17	- 0,17	0
α - 4	0,31	4,8	- 0,23	- 0,24	0,01
α - 5	0,165	5,1	- 0,14	- 0,12	- 0,02
α - 6	0,14	5,2	- 0,10	- 0,11	0,01
α - 7	0,115	3,95	- 0,09	- 0,10	0,01
β - 5	0,13	5,25	- 0,11	- 0,10	- 0,01
β - 6	0,17	6,35	- 0,12	- 0,11	- 0,01
β - 7	0,14	5,90	- 0,10	- 0,10	0
β - 8	0,11	4,00	- 0,09	- 0,09	0

Tableau 45

La moyenne des écarts enregistrés est inférieure à 0,01

L'accord est très bon et nous permet de tirer les conclusions suivantes :

Dans la décomposition de ρ trois paramètres fondamentaux interviennent : d_z , θ_z , t^s

d_z : les distances d_z sont directement mesurables.

θ_z : Ces coefficients déterminés par MAYER à partir d'une série réactionnelle différente de la série étudiée s'appliquent parfaitement à cette dernière. Nous pouvons donc désormais affirmer que ces grandeurs sont bien caractéristiques du système transmetteur utilisé.

t^s : Par définition $t^s = 1$ dans l'eau. Les valeurs des constantes de réaction déterminées par VIREY étaient en fait issues de mesures effectuées dans le mélange eau-alcool à 50% (80-81). Afin de se ramener à une étude en solution aqueuse, VIREY leur avait appliqué un coefficient correctif $t^s = 1,5$ précédemment déterminé par THIROT sur la mesure des pK des acides benzoïques substitués. Ce facteur t^s n'a encore fait l'objet d'aucune étude systématique. Il semble cependant à la lueur des résultats que nous avons obtenus que ce facteur soit au moins parfaitement indépendant du système transmetteur utilisé.

b) SO_2NH_2 groupe réactif, COO^- substituant

A partir des données de la littérature concernant les naphtylamines substituées (82 à 84), MAYER a calculé les coefficients de transmission θ_z du noyau naphtalènique.

Par suite du manque de mesures relatif au dérivés sulfonamidés du naphtalène, il n'a pu déterminer directement les constantes de réaction ρ de ces dérivés. Par contre les données de la littérature concernant les dérivés sulfonamidés du benzène lui ont permis, par l'intermédiaire des coefficients de transmission θ_z d'accéder à ces constantes.

Les vérifications entreprises par des mesures de pK sur les amino naphtalène sulfonamide s'étaient avérées correctes.

KIRSCHE a testé la validité de ces résultats sur trois positions de substitution du noyau naphtalènique :

$$\alpha - 5 \quad , \quad \alpha - 7 \quad , \quad \beta - 8$$

Cette confirmation a donné d'excellents résultats.

Nous utiliserons dans la suite les valeurs des constantes de réaction ρ déterminées par MAYER.

Détermination de $E_{SO_2NH^-}$

Le substituant étant sous la forme chargée COO^-, l'équation de THIROT s'écrit :

$$pK_{COO^-} - pK_H = \rho\sigma_{COO^-} + k \frac{E_{COO^-}}{d_z}$$

pK naphtalène α sulfonamide : 9,96

pK naphtalène β sulfonamide : 10,02

avec $k = k' (E_{SO_2NH^-} - E_{SO_2NH_2})$

$\sigma_{COO^-} = 1,8$ $\quad E_{SO_2NH_2} = 0$ $\quad k' = 0,209$ (H_2O)

$E_{COO^-} = -2,8$ $\quad E_{SO_2NH^-} = ?$ $\quad \rho =$ cf MAYER

Les distances d_z sont mesurées comme précédemment.

La mesure du pK du groupe SO_2NH_2 pour chaque position de substitution nous a permis de déterminer la valeur de E_{SO_2NH} - correspondante.

* Position	ρ (MAYER)	d_z	Δ pK (mesurés)	E_{SO_2NH}-
α - 4	- 0,192	4,80	0,17	- 4,23
α - 5	- 0,097	5,10	0,27	- 3,87
α - 6	- 0,077	5,25	0,14	- 2,43
α - 7	- 0,090	4,00	0,42	- 3,99
β - 4	- 0,137	4,15	0,31	- 3,94
β - 5	- 0,088	5,20	0,29	- 4,00
β - 6	- 0,085	6,35	0,24	- 4,26
β - 7	- 0,074	5,90	0,25	- 3,87
β - 8	- 0,087	3,95	0,41	- 3,91

Tableau 46

* α et β sont relatifs au groupe réactif SO_2NH_2

Excepté la valeur de $E_{SO_2NH^-}$ pour le dérivé α - 6, l'ensemble des valeurs obtenues est très cohérent :

$E_{SO_2NH^-}$ (moyen)	= - 4,0
Ecart type	= 0,1

Compte tenu des incertitudes sur la détermination des pK, la faible dispersion des valeurs de $E_{SO_2NH^-}$ nous permet de conclure que cette grandeur qui caractérise l'effet de champ du groupement SO_2NH^- est une constante indépendante des positions relatives sur le noyau naphtalènique du groupe réactif (SO_2NH_2) et du substituant (COO^-).

D'autre part l'hypothèse faite par THIROT, k' indépendant du système transmetteur, se trouve par là même vérifiée.

Il nous est difficile de justifier la valeur de $E_{SO_2NH^-}$ pour la position α - 6. Cependant l'on peut faire 2 remarques :

- D'une part, MAYER a également noté la valeur anormalement faible du pK de l'amino 6 naphtalène α sulfonamide.
- d'autre part cette faible valeur du ΔpK entraine sur la détermination de $E_{SO_2NH^-}$ une erreur relative importante.

Détermination de $\sigma_{SO_2NH^-}$ et de γ

La décomposition de ρ pour ces dérivés nous donne :

$$\rho = \gamma \theta_z t^s \left(\delta\sigma^H_{SO_2NH_2} + \frac{\delta E_{SO_2NH_2}}{d_z} \right)$$

$$\delta\sigma^H_{SO_2NH_2} = \sigma^H_{SO_2NH^-} - \sigma^H_{SO_2NH_2} \qquad \sigma^H_{SO_2NH_2} = 3{,}25$$

$$\delta E_{SO_2NH_2} = E_{SO_2NH^-} - E_{SO_2NH_2} \qquad E_{SO_2NH_2} = 0$$

Cette équation peut encore se mettre sous la forme :

$$\frac{E_{SO_2NH^-}}{d_z} = \frac{\rho}{\theta_z t^s} \cdot \frac{1}{\gamma} - \delta\sigma^H_{SO_2NH_2}$$

C'est l'équation d'une droite de pente $\frac{1}{\gamma}$ et d'ordonnée à l'origine $- \delta\sigma^H_{SO_2NH_2}$

A l'aide des données relatives à nos 9 positions de substitution et de la valeur de $E_{SO_2NH^-}$, nous avons effectué une régression linéaire (annexe II fig. 4) ce qui nous a permis de déterminer $\frac{1}{\gamma}$ et $\delta\sigma^H_{SO_2NH_2}$

Nous avons obtenu les résultats suivants :

$$\left.\begin{array}{lll} + \ \delta\sigma^{H}_{SO_2NH_2} & = & - 0,024 \\ \\ \dfrac{1}{\gamma} & = & 1,35 \end{array}\right\} \quad \text{coefficient de corrélation : } 0,97$$

La corrélation obtenue est très bonne et nous permet ainsi de déterminer la valeur de la constante inductive du groupe SO_2NH^- , et la valeur de γ relative à la fonction sulfonamide :

$$\sigma^{H}_{SO_2NH^-} = 3,23$$

$$\gamma\,(SO_2NH_2) = 0,74$$

Ces résultats appellent 2 remarques :

- La constante inductive du groupe SO_2NH^- est très voisine de celle de SO_2NH_2 . THIROT avait fait une remarque analogue pour COOH et COO^- .

- La constante γ caractéristique du groupement SO_2NH_2 ou d'une manière plus générale de la série réactionnelle des dérivés sulfonamidés est très différente de l'unité contrairement à la supposition de MAYER (3).

Il est par contre intéressant de comparer les résultats obtenus avec ceux obtenus par MAYER à l'aide de données relatives aux benzène sulfonamides méta et para substitués.

Le traitement de ces données à l'aide de l'équation de THIROT, lui avait permis de déterminer les 2 produits $\gamma E_{SO_2NH^-}$ et $\gamma\delta\sigma^{H}_{SO_2NH_2}$

Les résultats obtenus étaient les suivants :

$$\gamma E_{SO_2NH^-} = - 2,77$$

$$\gamma\delta\sigma^{H}_{SO_2NH_2} = - 0,065$$

A partir de la valeur de γ précédemment calculée, nous pouvons en déduire $E_{SO_2NH^-}$ et $\sigma^{H}_{SO_2NH^-}$ issus des données benzèniques et les confronter aux valeurs issues des données naphtalèniques :

	Benzène	Naphtalène
$E_{SO_2NH^-}$	- 3,74	- 4,0
$\sigma^{H}_{SO_2NH^-}$	3,16	3,23

Tableau 47

Si nous tenons compte :

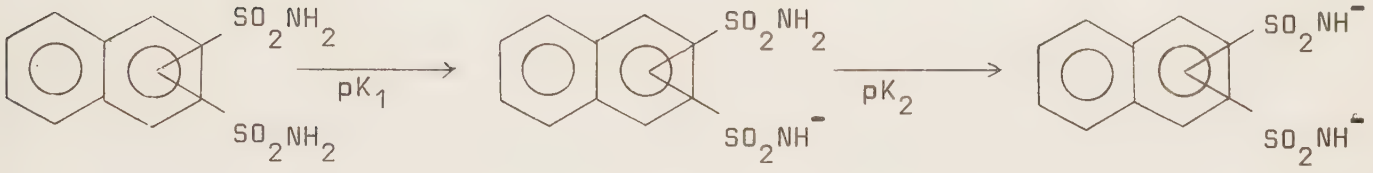
- des incertitudes sur les déterminations de chacune de ces valeurs,
- des approximations faites par MAYER pour pouvoir calculer ces 2 facteurs à partir des données relatives au noyau benzènique,

l'accord entre les 2 déterminations est très satisfaisant, et confirme l'indépendance des constantes de substituant vis à vis du système transmetteur utilisé.

Nous avons appliqué ce résultat à la détermination des constantes de dissociation acide-base des naphtalène disulfonamides.

2) Etude des naphtalène disulfonamides

L'application de l'équation de THIROT à ces dérivés laisse prévoir 2 constantes de dissociation correspondant aux 2 équilibres :



Pour le premier équilibre SO_2NH_2 est le groupe réactif, SO_2NH_2 le substituant ; pour le second équilibre SO_2NH_2 est le groupe réactif, SO_2NH^- le substituant.

Il nous est donc théoriquement possible de calculer les 2 pK.

1er équilibre

$$\Delta pK_1 = pK_{SO_2NH_2} - pK_H = \rho\sigma^{H}_{SO_2NH_2}$$

2ème équilibre

$$\Delta pK_2 = pK_{SO_2NH_2} - pK_H = \rho\sigma^{H}_{SO_2NH^-} + k\frac{E_{SO_2NH^-}}{d_z}$$

$$k = k' \quad E_{SO_2NH^-}$$

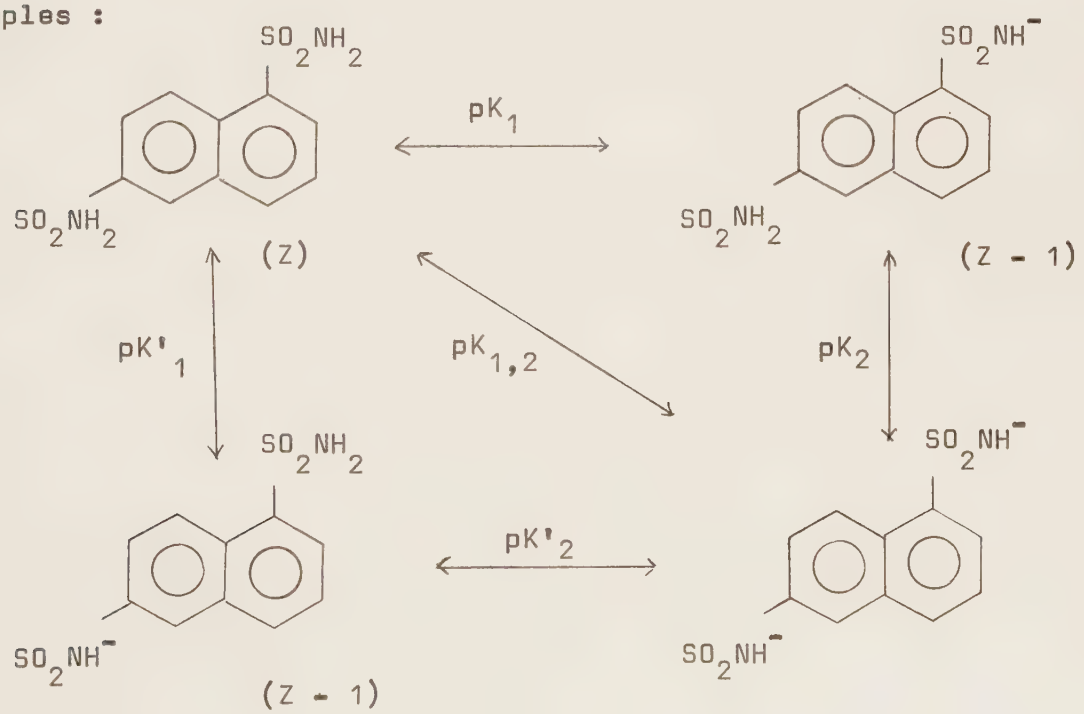
ρ : cf MAYER $\qquad k' = 0{,}209 \qquad \sigma^{H}_{SO_2NH_2} = 3{,}25$

$$\sigma^{H}_{SO_2NH^-} = 3{,}23 \qquad E_{SO_2NH^-} = -4$$

Les distances d_z ont été mesurées entre les 2 atomes de soufre.

Pour le naphtalène substitué de façon dissymétrique (1-3, 1-6, 1-7) deux chemins sont possibles :

Exemples :



Z, Z - 1 : systèmes transmetteurs

A l'aide des constantes $E_{SO_2NH^-}$ et $\sigma^{H}_{SO_2NH^-}$ précédemment obtenues, nous avons calculé ces différents pK :

Positions symétriques	d	pK_1	pK_2	pK'_1	pK'_2
		1 dissociation en α		1 dissociation en β	
1 - 4	4,57	9,34	10,00		
1 - 5	4,89	9,64	10,29		
2 - 6	6,13			9,74	10,26
2 - 7	5,68			9,78	10,35
Positions dyssimétriques					
1 - 3 (2 - 4)	3,97	9,54	10,36	9,59	10,30
1 - 6 (2 - 5)	5,03	9,71	10,37	9,73	10,35
1 - 7 (2 - 8)	3,87	9,67	10,57	9,74	10,50

Tableau 48

L'examen de ces résultats montre que les différences entre les 2 constantes de dissociation acide-base (pK_1 et pK_2 ou pK'_1 et pK'_2) varient entre 0,5 et 1 unité de pH.

Les deux dissociations ne sont donc pas consécutives mais pratiquement simultanées.

L'équation de Hine (principe de symétrie) appliquée aux différents équilibres, nous conduit aux relations suivantes :

$$pK_{1,2} = \frac{1}{2} (pK_1 + pK_2) = \frac{1}{2} (pK'_1 + pK'_2)$$

Les pK calculés pour les dérivés substitués en position dissymétrique vérifient cette relation (Cf tableau 48).

Nous avons donc essayé de vérifier expérimentalement ces résultats : l'impossibilité devant laquelle nous nous sommes trouvés de déterminer expérimentalement les 2 pK, nous a conduit à n'envisager que le pK de l'équilibre global ($pK_{1,2}$).

Nous avons comparé les $pK_{1,2}$ mesurés aux $pK_{1,2}$ calculés par l'équation de THIROT. Les résultats obtenus sont les suivants :

Position	$pK_{1,2}$ (mesurés)	$pK_{1,2}$ (calculés)
1 - 4	9,20 (?)	9,67
1 - 5	9,96	9,97
2 - 6	9,97	10,00
2 - 7	10,08	10,07
1 - 3 (2 - 4)	9,79	9,95
1 - 6 (2 - 5)	10,02	10,04
1 - 7 (2 - 8)	10,18	10,12

Tableau 49

Excepté le dérivé 1-4, l'accord est très satisfaisant

La moyenne des écarts observés sans le dérivé 1 - 4 est environ 0,05 unité de pK.

Ce résultat confirme donc la cohérence de l'équation de THIROT vis-à-vis de l'équation de Hine, et valide les valeurs de $E_{SO_2NH^-}$ et $\sigma^{H}_{SO_2NH^-}$ précédemment obtenues.

Si nous traduisons mathématiquement ce résultat, nous avons les relations suivantes :

$$pK_1 = \gamma\,\theta_z\,t^s \left[\sigma^{H}_{SO_2NH^-} - \sigma^{H}_{SO_2NH_2} + \frac{E_{SO_2NH^-}}{d_z} \right] \sigma^{H}_{SO_2NH_2}$$

$$pK_2 = \gamma\,\theta_{z-1}\,t^s \left[\sigma^{H}_{SO_2NH^-} - \sigma^{H}_{SO_2NH_2} + \frac{E_{SO_2NH^-}}{d_{z-1}} \right] \sigma^{H}_{SO_2NH^-} + k' \left[\frac{E_{SO_2NH^-}}{d_{z-1}} \right]^2$$

$$pK'_1 = \gamma\,\theta_{z-1}\,t^s \left[\sigma^{H}_{SO_2NH^-} - \sigma^{H}_{SO_2NH_2} + \frac{E_{SO_2NH^-}}{d_{z-1}} \right] \sigma^{H}_{SO_2NH_2}$$

$$pK'_2 = \gamma\,\theta_z\,t^s \left[\sigma^{H}_{SO_2NH^-} - \sigma^{H}_{SO_2NH_2} + \frac{E_{SO_2NH^-}}{d_z} \right] \sigma^{H}_{SO_2NH^-} + k' \left[\frac{E_{SO_2NH^-}}{d_z} \right]^2$$

Les deux substituants étant identiques : $d_z = d_{z-1}$

L'égalité $pK_1 + pK_2 = pK'_1 + pK'_2$ implique

$$\gamma\,\theta_z t^s \left[\sigma^{H}_{SO_2NH_2} - \sigma^{H}_{SO_2NH^-} \right] = \gamma\theta_{z-1} t^s \left[\sigma^{H}_{SO_2NH_2} - \sigma^{H}_{SO_2NH^-} \right]$$

d'où il en résulte que $\theta_z = \theta_{z-1}$

Cette relation que nous venons de démontrer sur un cas simple est en fait inhérente à l'équation de THIROT ; en effet θ_z se présente comme le produit de deux coefficients de transmission de l'effet inductif :

- a_z dans le sens X vers Y,
- a_{z-1} dans le sens Y vers X

Donc

$$a_z \, a_{z-1} = a_{z-1} \, a_z$$

MAYER a montré expérimentalement que les valeurs de θ_z pour le naphtalène vérifiaient bien cette relation.

Conclusion

L'étude de ces dérivés nous a permis de vérifier la cohérence de l'équation de THIROT vis-à-vis de l'équation de Hine, et de prévoir les constantes de dissociation acide-base des deux équilibres à l'aide des valeurs de $E_{SO_2NH^-}$ et de $\sigma^{H}_{SO_2NH^-}$ précédemment calculées. La mesure des pK moyens nous a permis de contrôler les résultats obtenus.

Conclusions sur les relations d'énergie libre

Le traitement par l'équation de THIROT des constantes de dissociation obtenues, nous a permis :

- de vérifier le caractère prévisionnel de cette équation sur la série des acides sulfamoyl naphtalène carboxyliques.
- de calculer les constantes de réaction ρ relatives aux acides naphtalène carboxyliques.
- d'accèder directement aux constantes de substituant du groupe SO_2NH^- : $E_{SO_2NH^-}$, $\sigma^{H}_{SO_2NH^-}$
- de calculer la valeur de γ relative aux dérivés sulfonamidés.
- de prévoir, grâce aux constantes $E_{SO_2NH^-}$ et $\sigma^{H}_{SO_2NH^-}$ les 2 pK des naphtalène disulfonamides, et de vérifier sur cet exemple précis la cohérence de l'équation de THIROT vis-à-vis de l'équation de Hine.

C O N C L U S I O N

Après avoir préparé deux séries de dérivés du naphtalène possèdant la fonction sulfonamide, nous avons étudié successivement :

- leurs spectres d'absorption ultra-violet.
- Leurs constantes de dissociation acide-base.
- Leurs spectres d'absorption infra-rouge.

L'étude des spectres ultra-violet nous a mené à dégager des conclusions qualitatives sur l'influence des substituants COOH et SO_2NH_2.

L'analyse des spectres infra-rouge nous a conduit à préciser les domaines de fréquence caractéristiques de la fonction sulfonamide.

Le traitement des constantes de dissociation acide-base par l'équation de THIROT, nous a permis de vérifier le caractère prévisionnel de cette équation et d'accéder aux constantes de substituant du groupe SO_2NH^- .

A N N E X E I

(spectrométrie U.V.)

Conditions d'enregistrement

des spectres U.V.

Nous avons réalisé nos spectres à l'aide d'un spectrophotomètre Beckman D.K. 2 B entre 360 et 220 nm.

La vitesse d'enregistrement était de 6nm/mn.

Le pouvoir de résolution dans les conditions d'utilisation était de 0,5 nm.

L'étude a été effectuée en solution aqueuse dans des cuves en quartz thermostatées à 25°C, la concentration de nos solutions étant de 10^{-5} moles/litre.

$$\Delta\nu = \nu\,(\text{naphtalène substitué}) - \nu\,(\text{naphtalène})$$

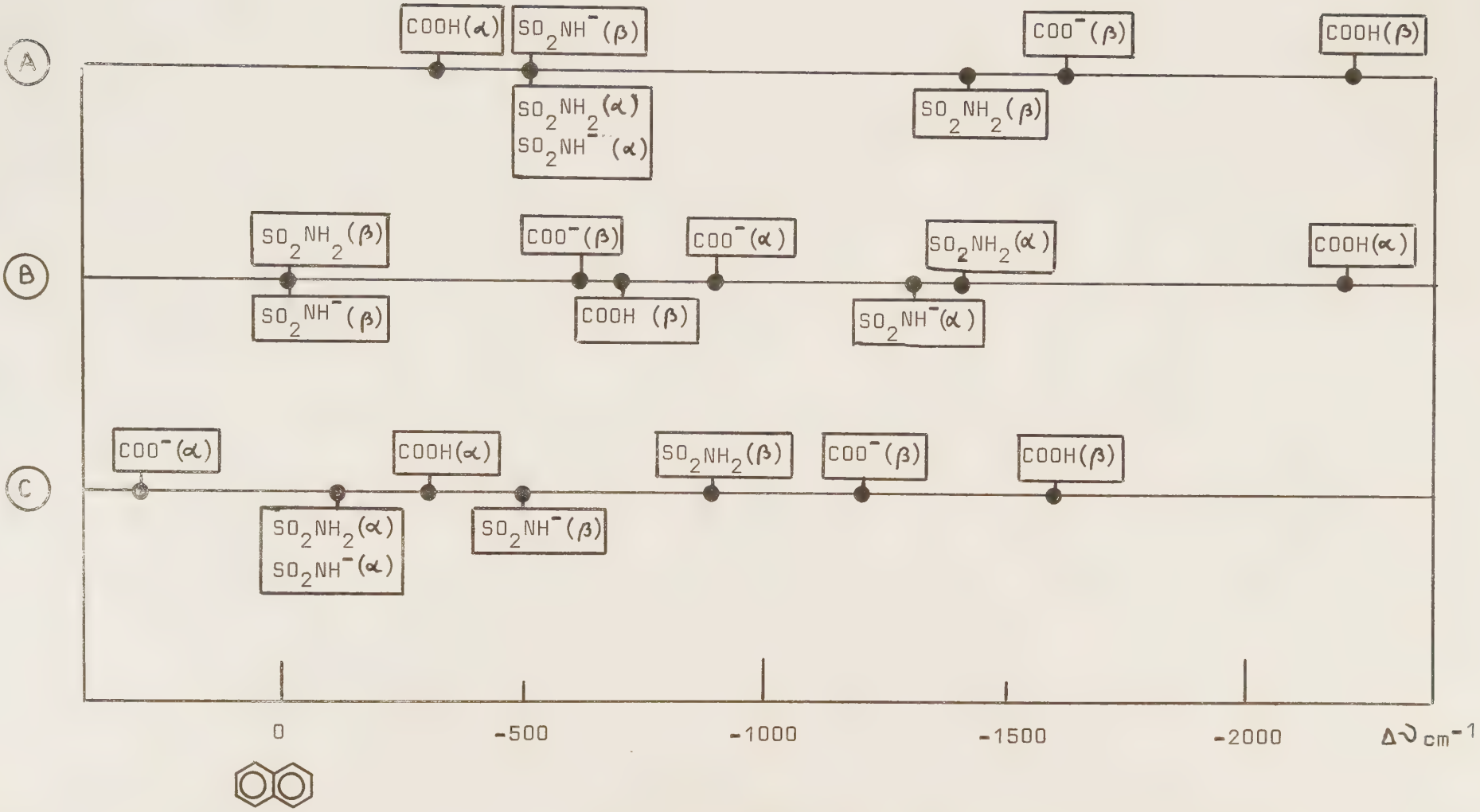


figure 1

figure 2

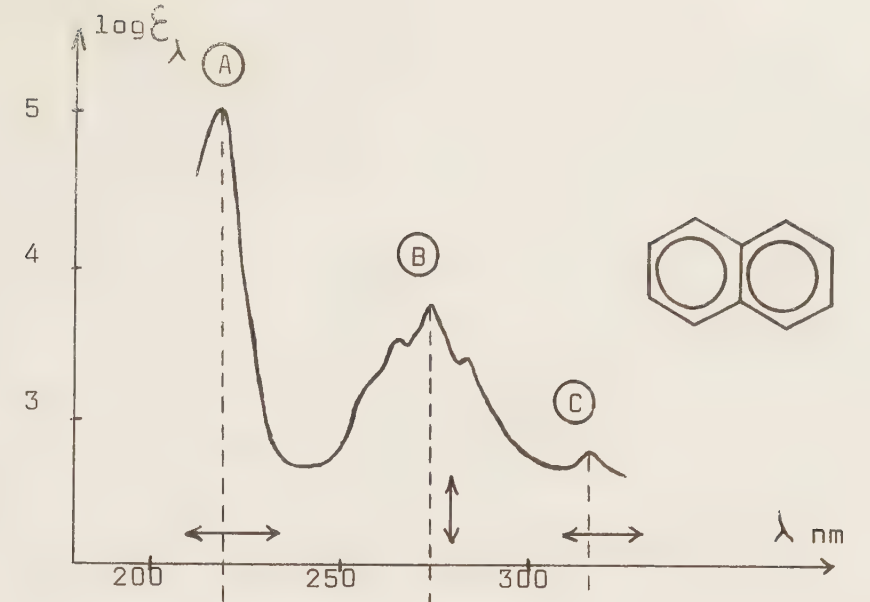


figure 3

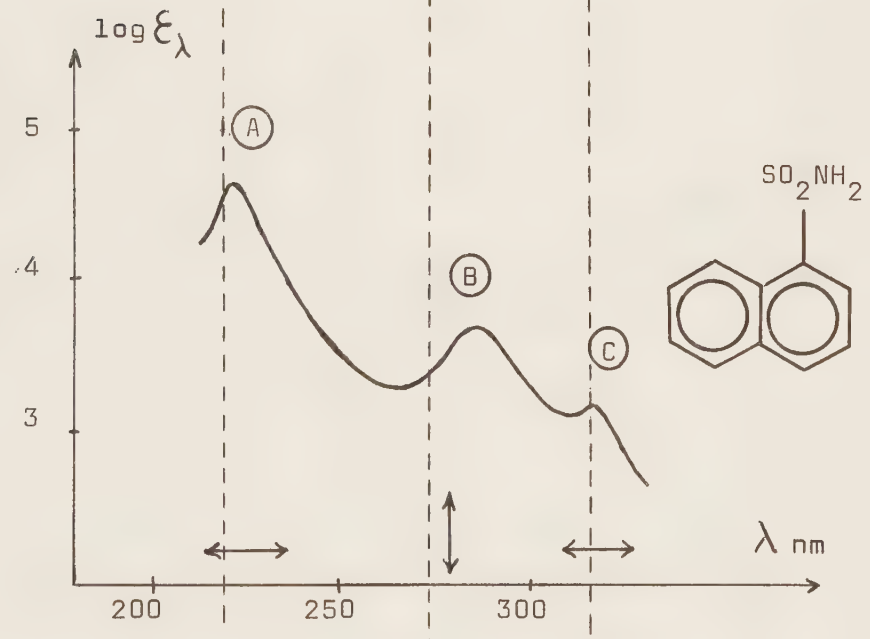


figure 4

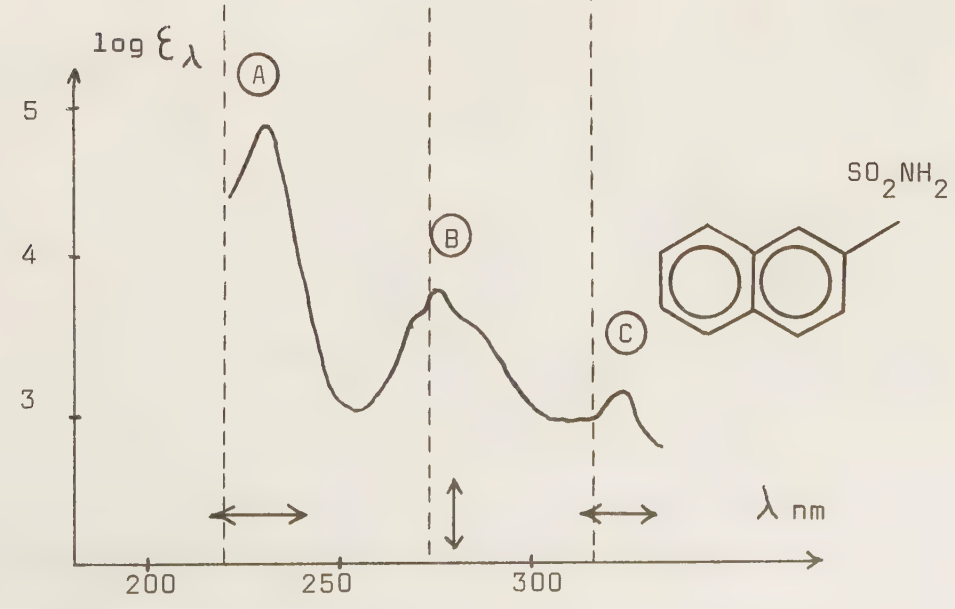


figure 2

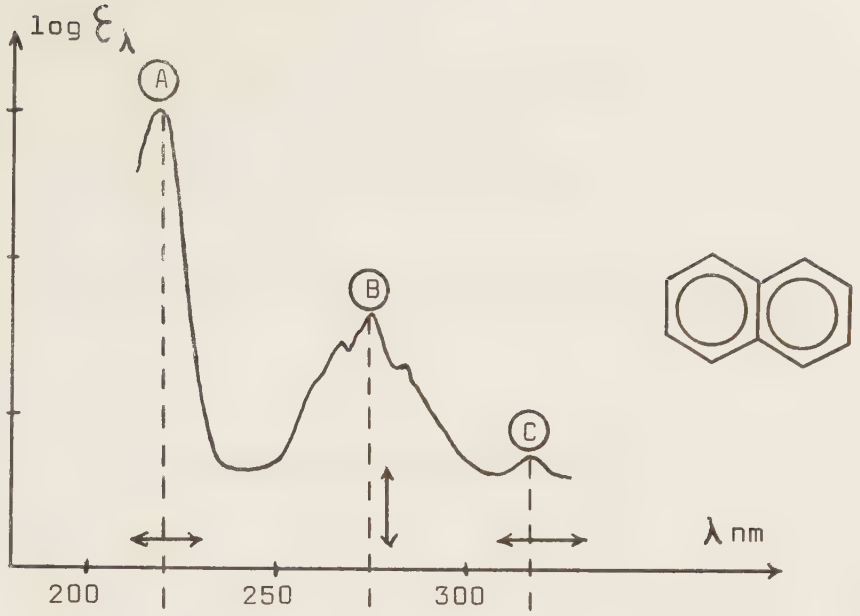


figure 5

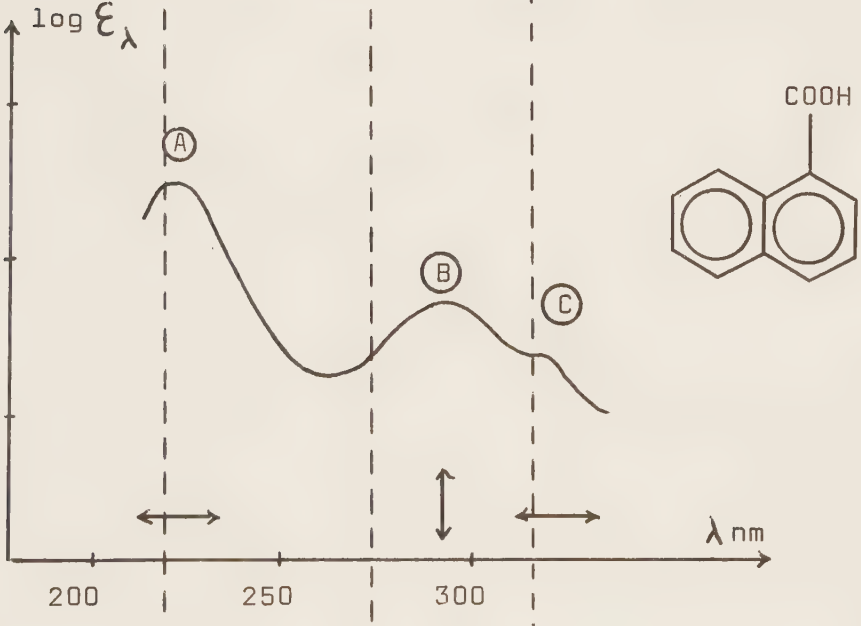
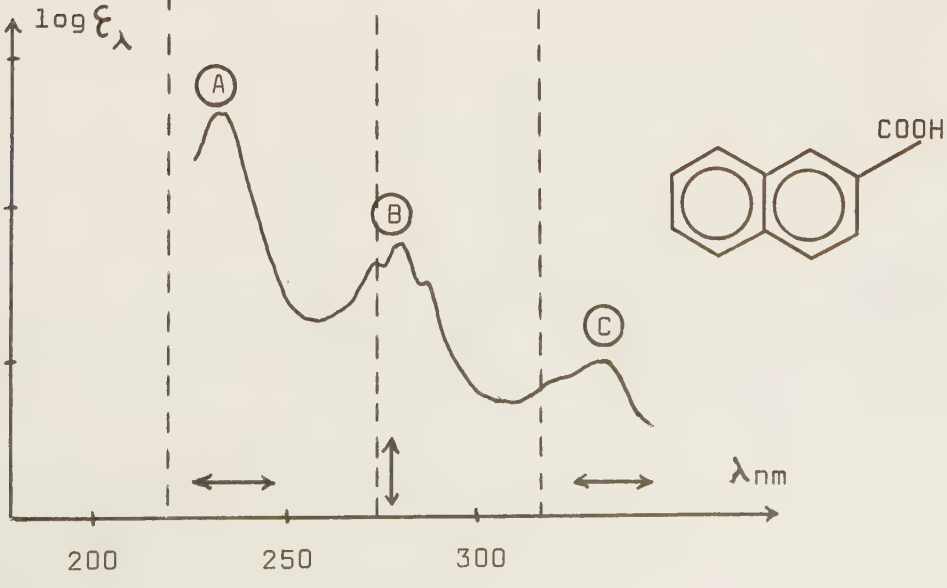


figure 6



Influence de la substitution sur les

longueurs d'onde des bandes d'absorption

Acides sulfamoyl naphtalène carboxyliques

Bande B (polarisation transversale)

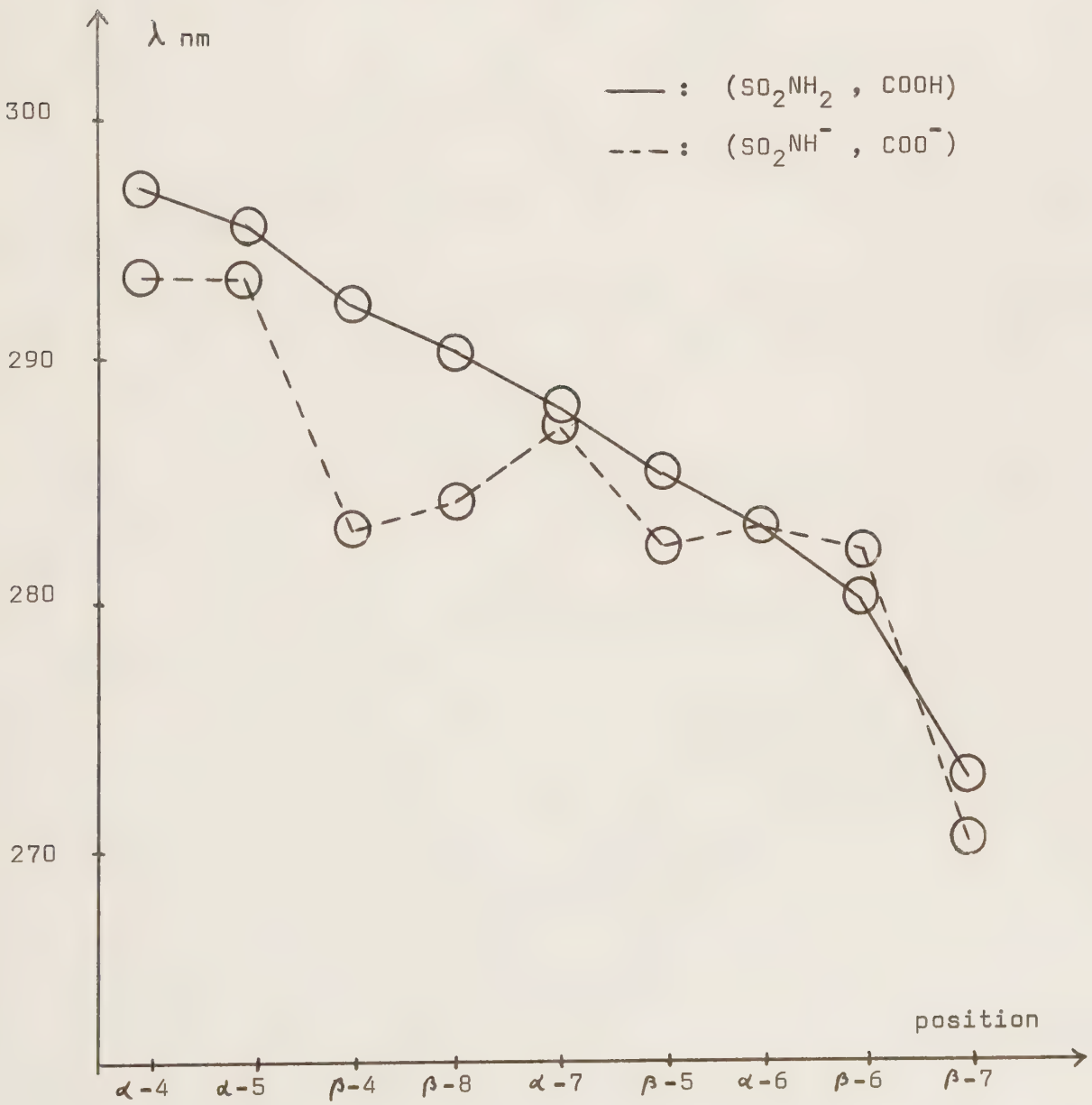


figure 7

Acides sulfamoyl naphtalène carboxyliques

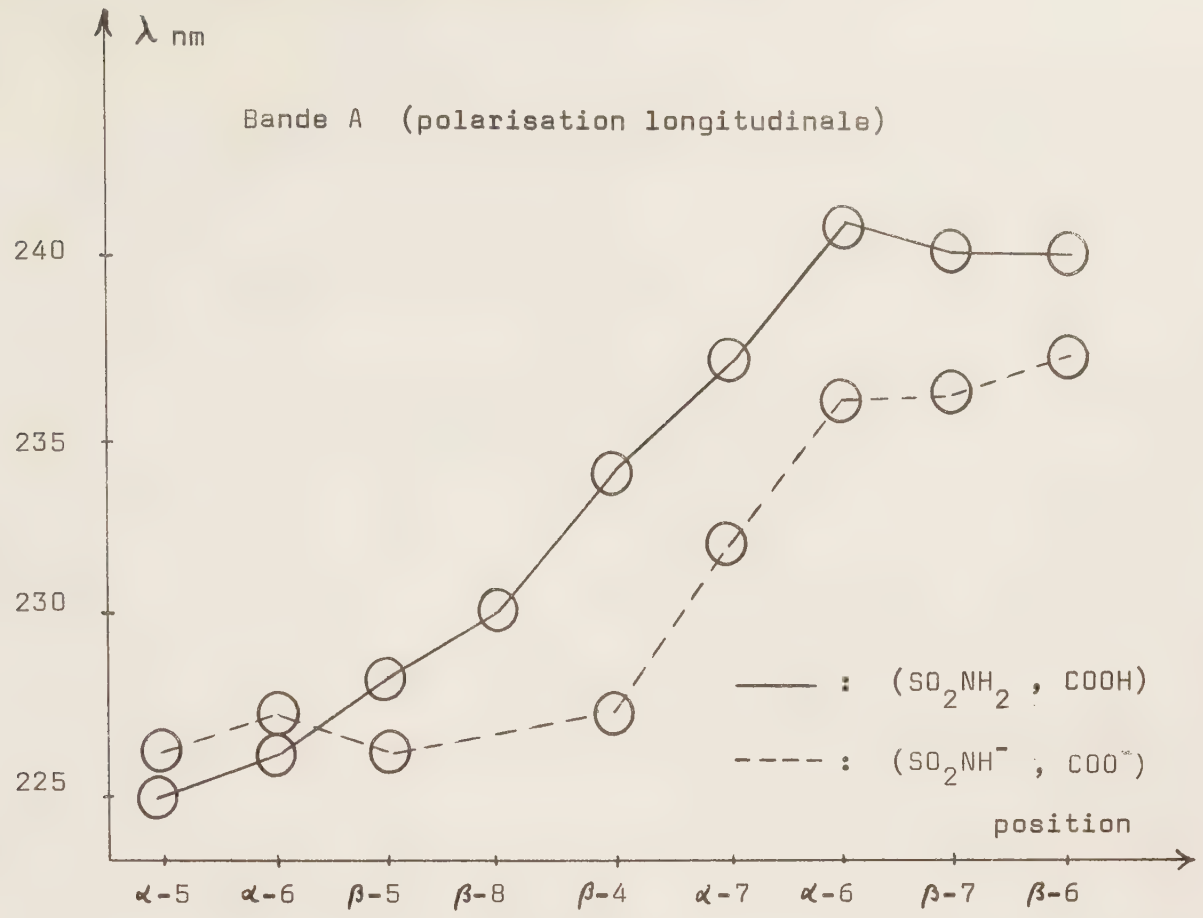


figure 8

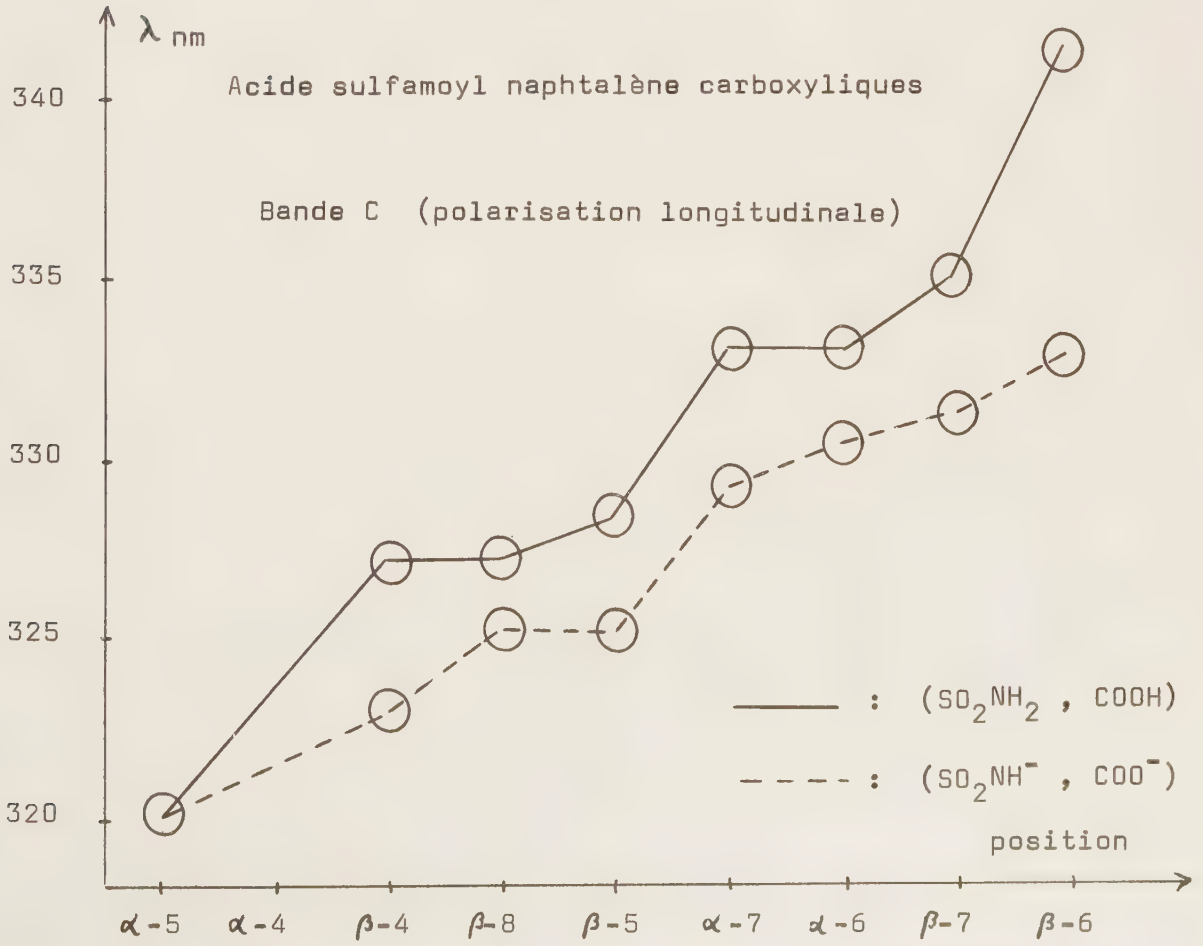


figure 9

Influence de la substitution sur les

longueurs d'onde des bandes d'absorption

Naphtalène disulfonamides

Bande B (polarisation transversale)

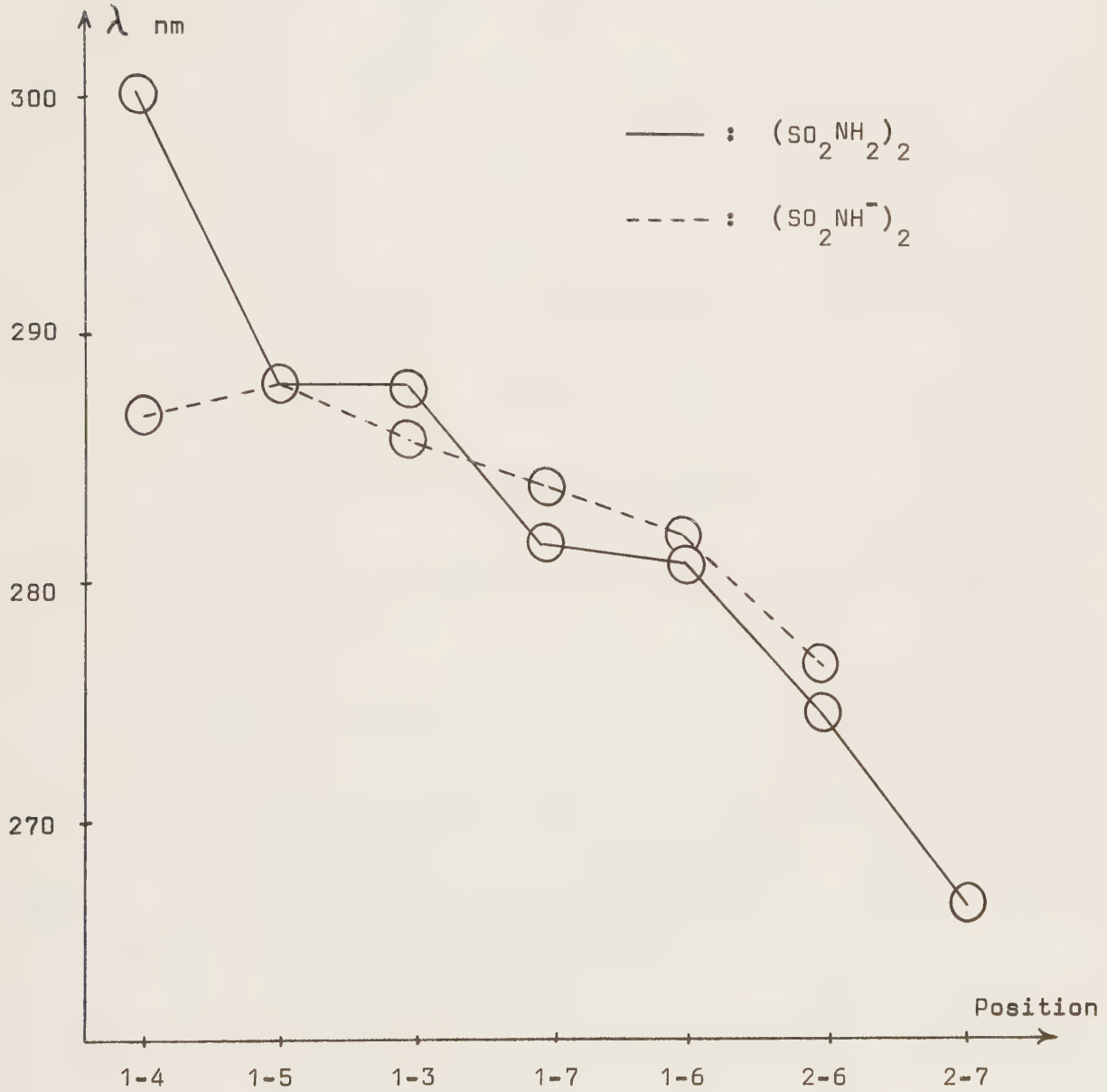


figure 12

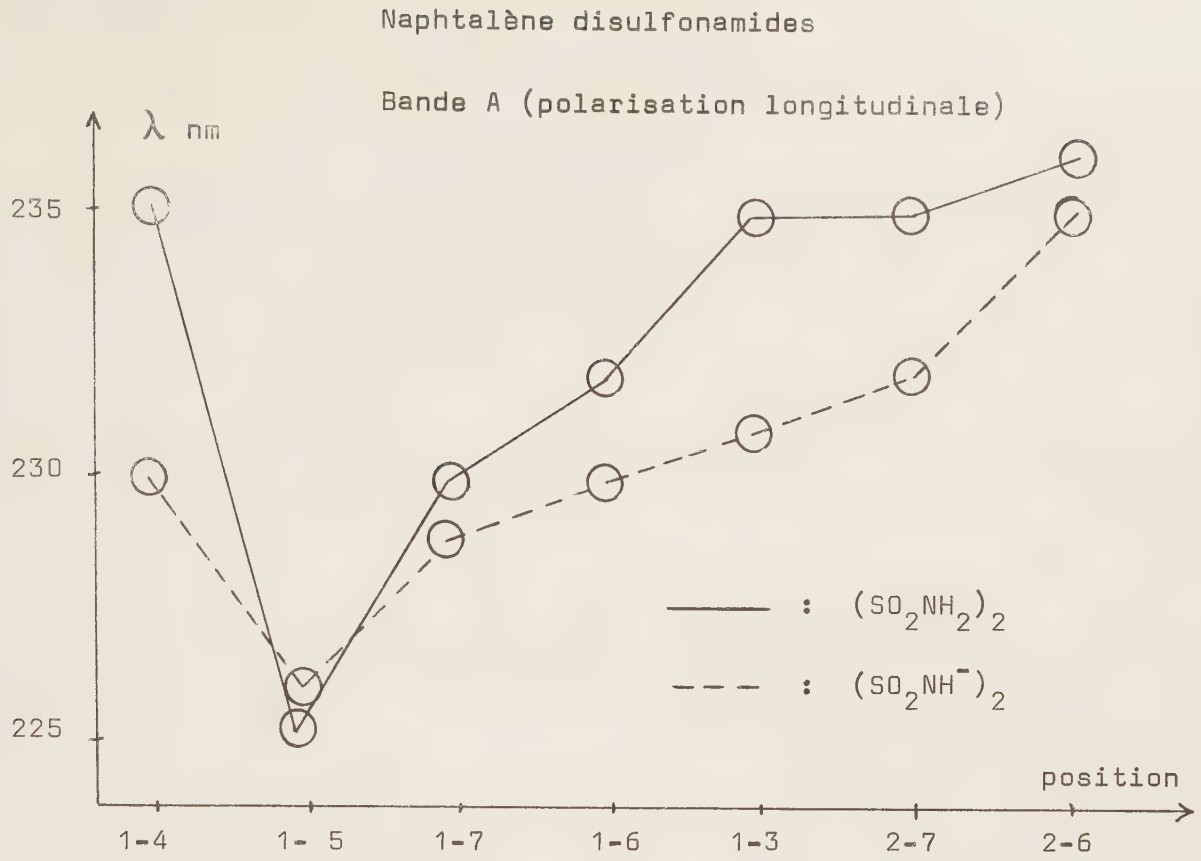


figure 10

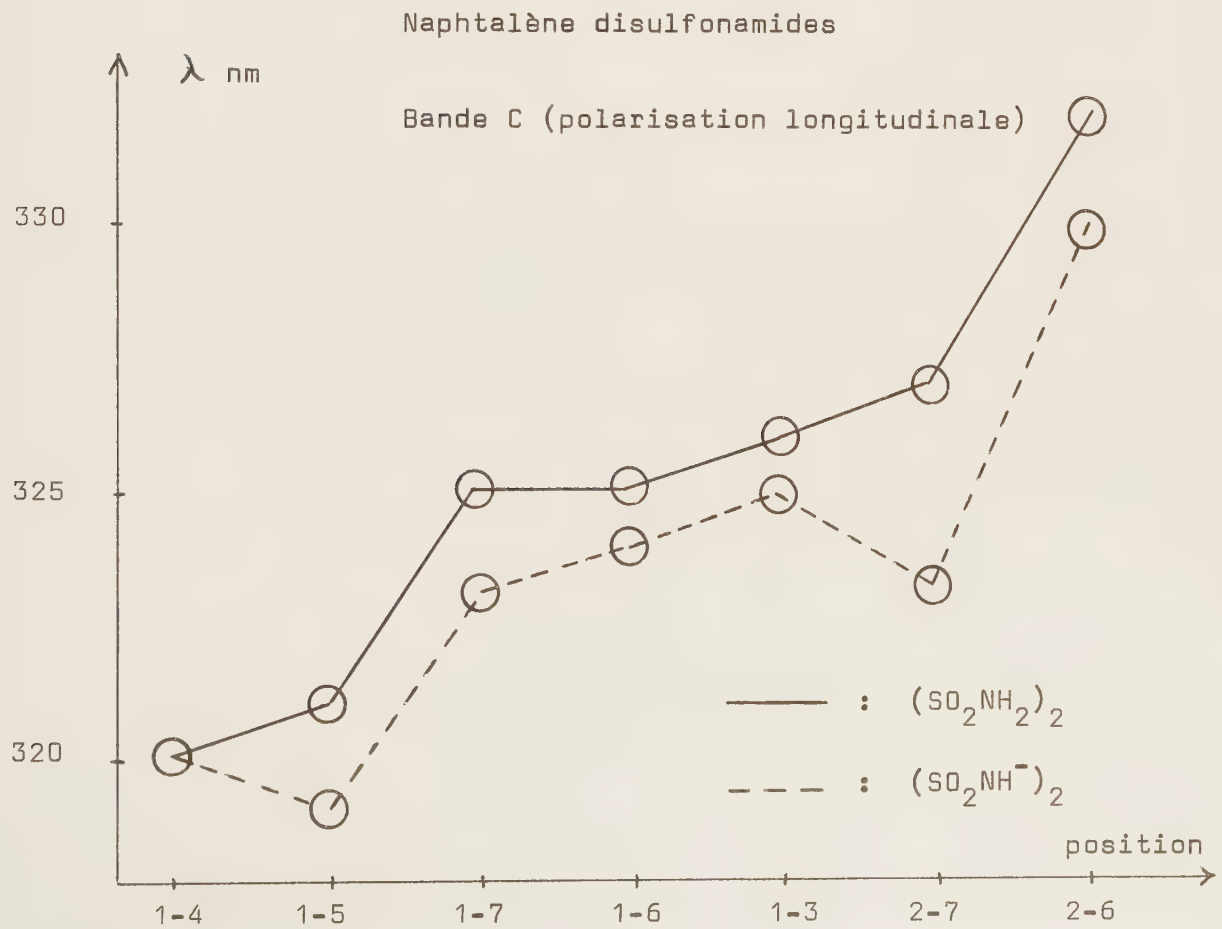


figure 11

A N N E X E II

(constantes de dissociation acide-base)

Notations utilisées

D : Densité optique

ε_x^{λ} : coefficient d'extinction molaire de l'espèce X à la longueur d'onde λ

λ : Longueur d'onde en nanomètre

l : Longueur de la cuve

$[X]$: Concentration en l'espèce X

a_x : Activité de l'espèce X

γ_x : Coefficient d'activité de l'espèce X

Ka : Constante de dissociation

K'a : Constante apparente de dissociation

μ : Force ionique

Détermination des constantes de dissociation acide-base

Conditions expérimentales

Les spectres ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre Beckman DK 2 B (Cf annexe II).

Du fait de la très faible solubilité de nos produits dans l'eau, nous avons travaillé à des concentrations de l'ordre de 10^{-5} moles/litre. Ceci nous a conduit à utiliser des cuves en quartz de 10 cm.

Les pH ont été mesurés à l'aide d'un pHmètre Radiometer pH M 4 et d'une électrode de verre Radiometer de type G 2.

Nous avons étalonné le pHmètre au voisinage du pK attendu à l'aide de solutions Tampon de précision.

Les mesures ont été effectuées à 25 $\pm$ 0,5°C sous atmosphère d'azote.

Variation de l'absorption des espèces en équilibre

en fonction du pH

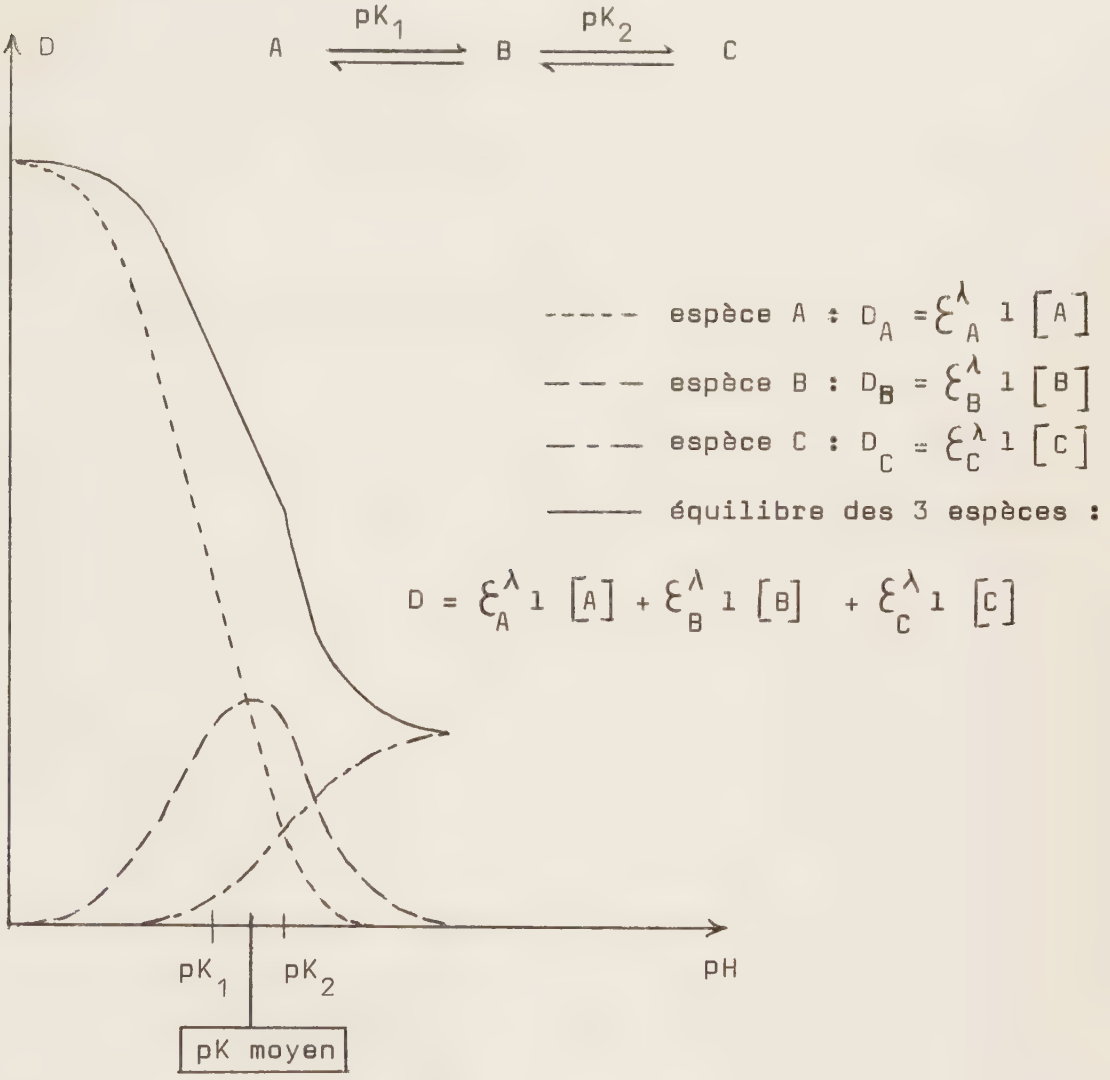


Figure 1

Variation de la concentration des espèces en équilibre

en fonction du pH

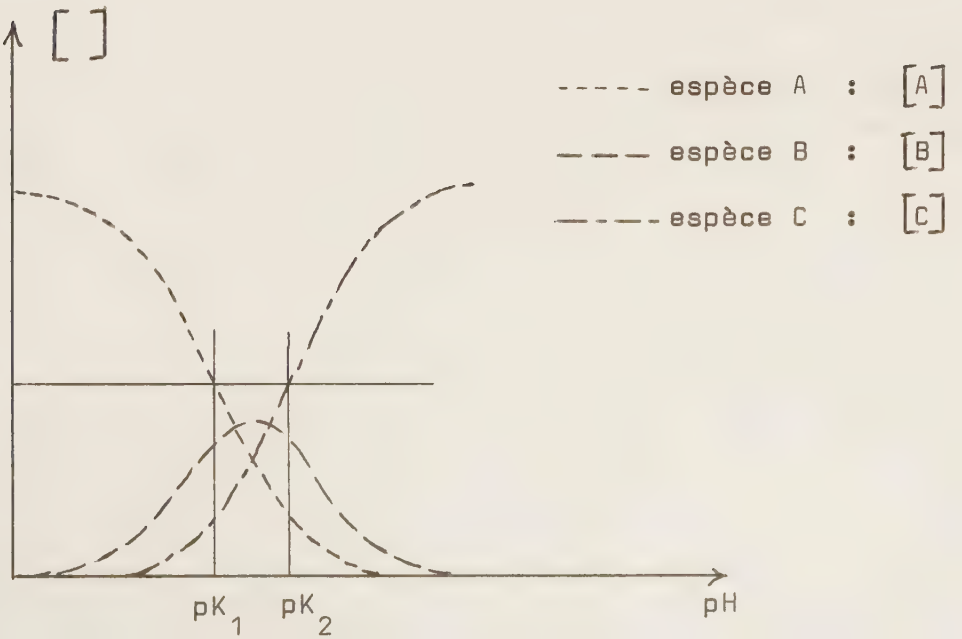


Figure 2

D = f(pH)

Exemple :

Naphtalène disulfonamide 1 - 6

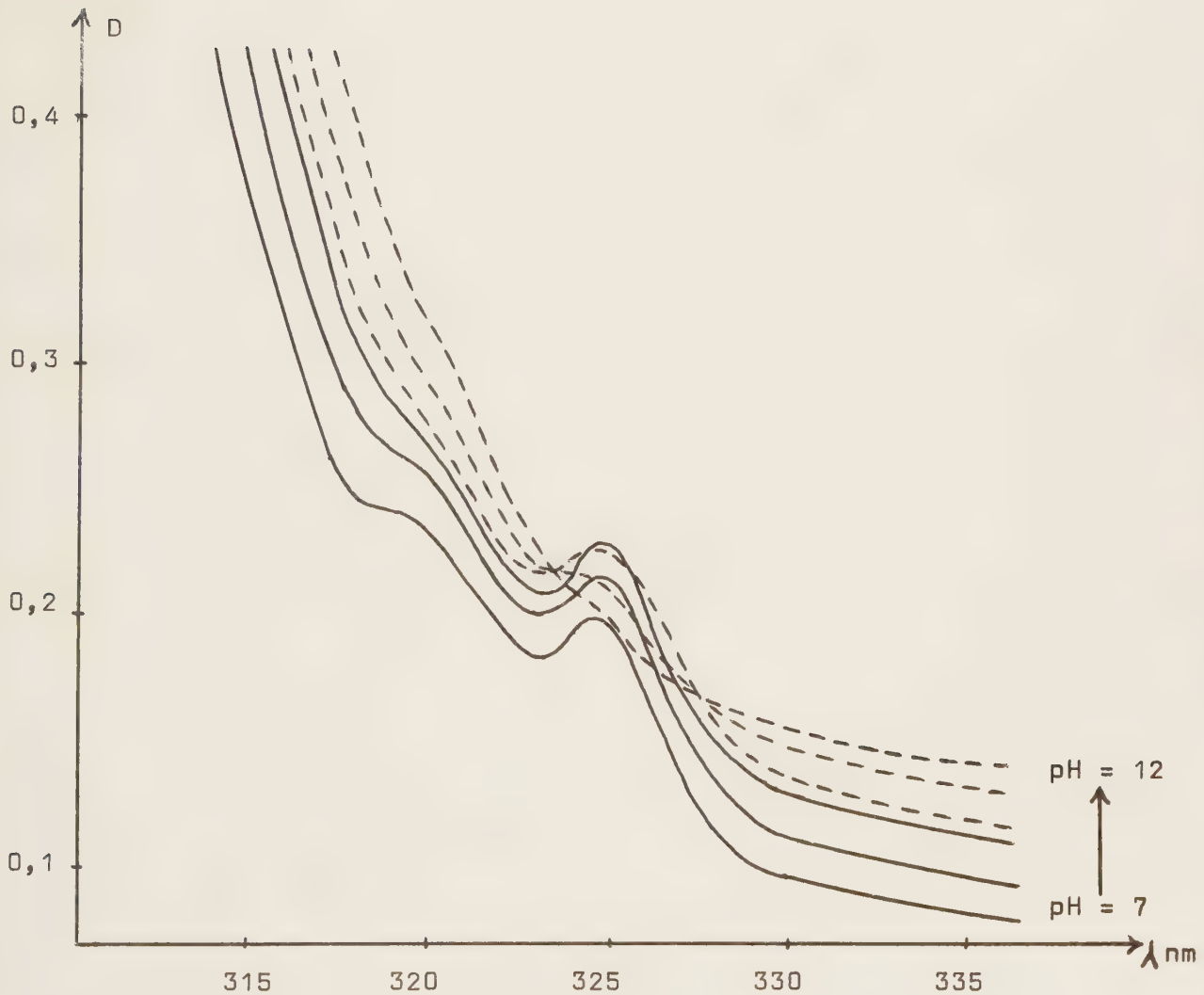


figure 3

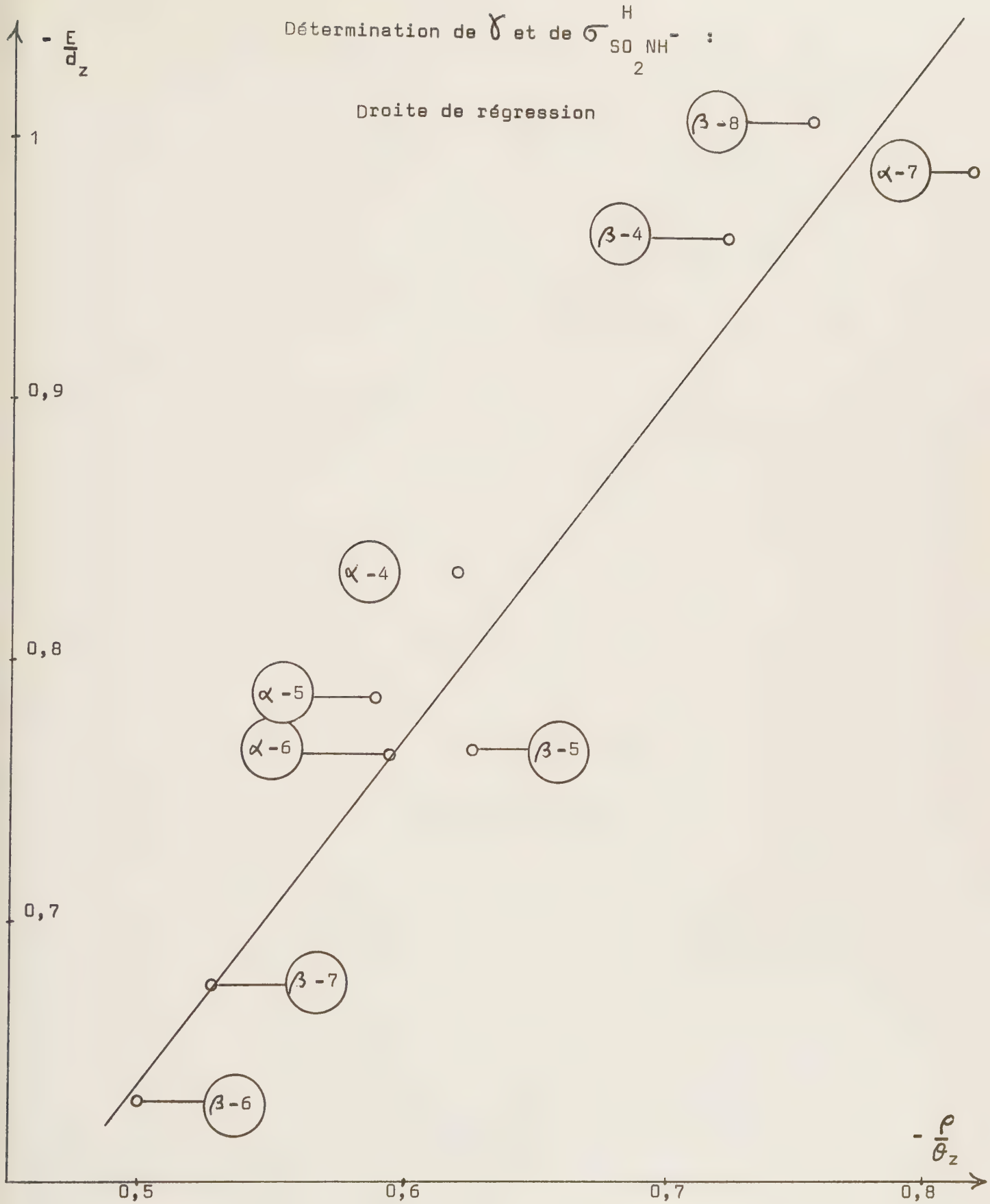

Détermination de γ et de σ H SO NH- :
2
Droite de régression
- E/dz
1
0,9
0,8
0,7
β-8
α-7
β-4
α-4
α-5
α-6
β-5
β-7
β-6
- ρ/θz
0,5
0,6
0,7
0,8

Figure 4

A N N E X E III

(spectrométrie I.R.)

Conditions expérimentales en I.R.

Les spectres ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre Beckman IR 11 équipé d'une optique d'IR 12.

Les échantillons ont été étudiés sous forme solide dans des pastilles de KBr à raison de 2mg de produit par gramme de bromure.

La vitesse de défilement était de 16 cm^{-1}/mn de 2000 à 4000 cm^{-1} et de 8 cm^{-1}/mn de 200 à 2000 cm^{-1}.

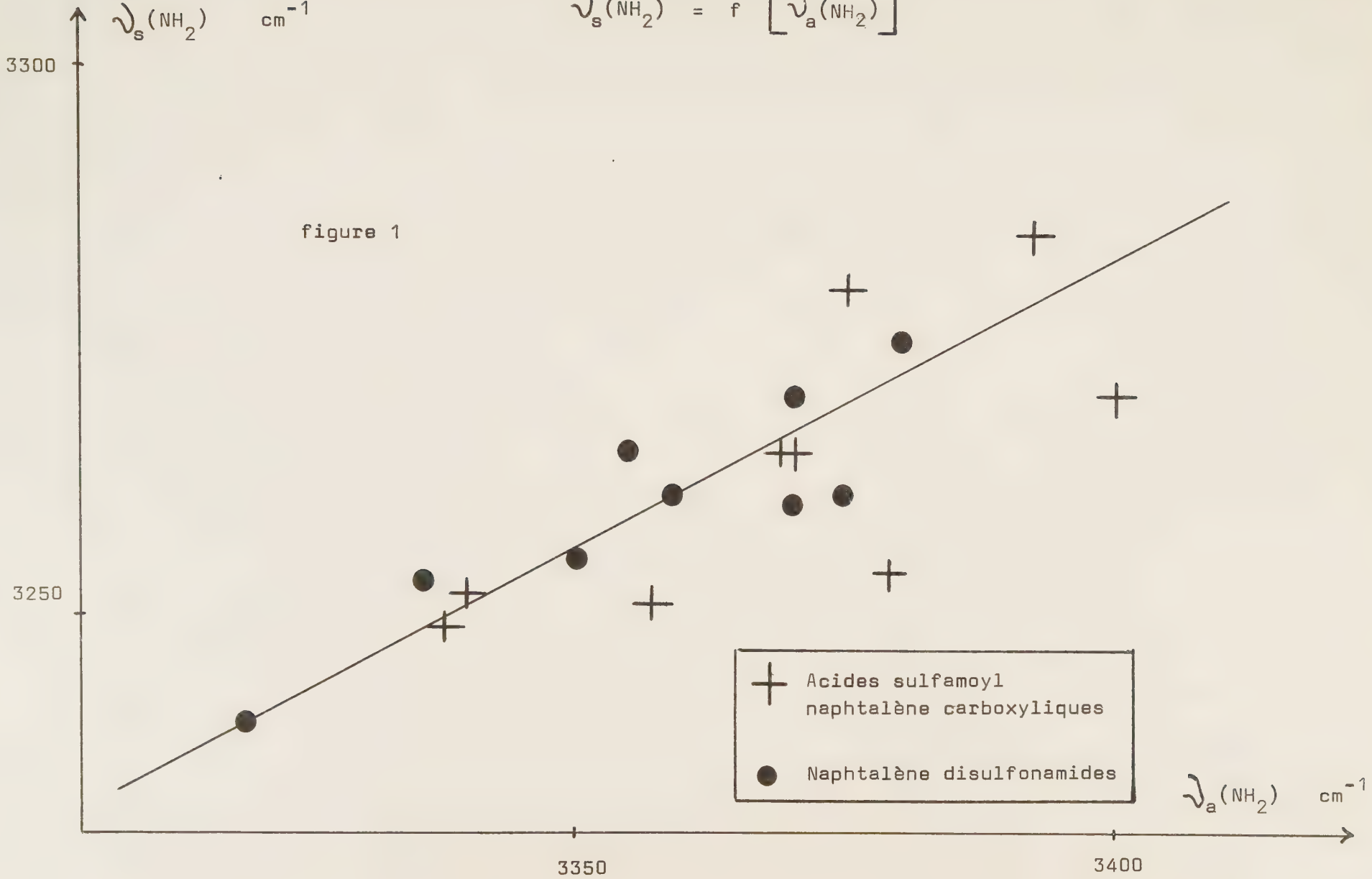
La résolution dans les conditions d'utilisation était de l'ordre de 1 cm^{-1}.

L'étalonnage a été effectué à l'aide d'un film de polystyrène.

Les réductions figurant dans l'annexe V ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre Leitz III G muni de son réseau 3.

$\nu_s(NH_2) = f\left[\nu_a(NH_2)\right]$

figure 1



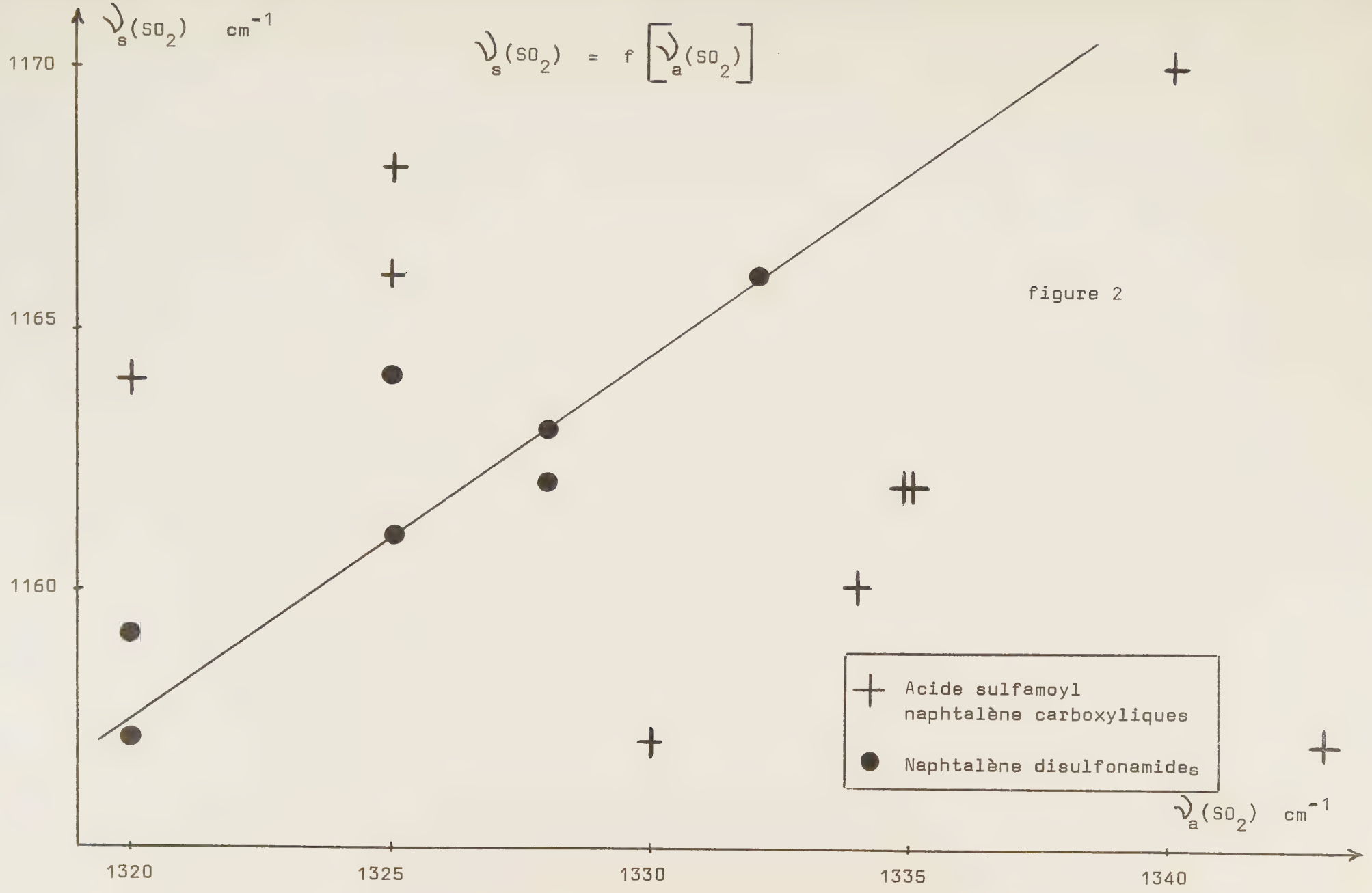
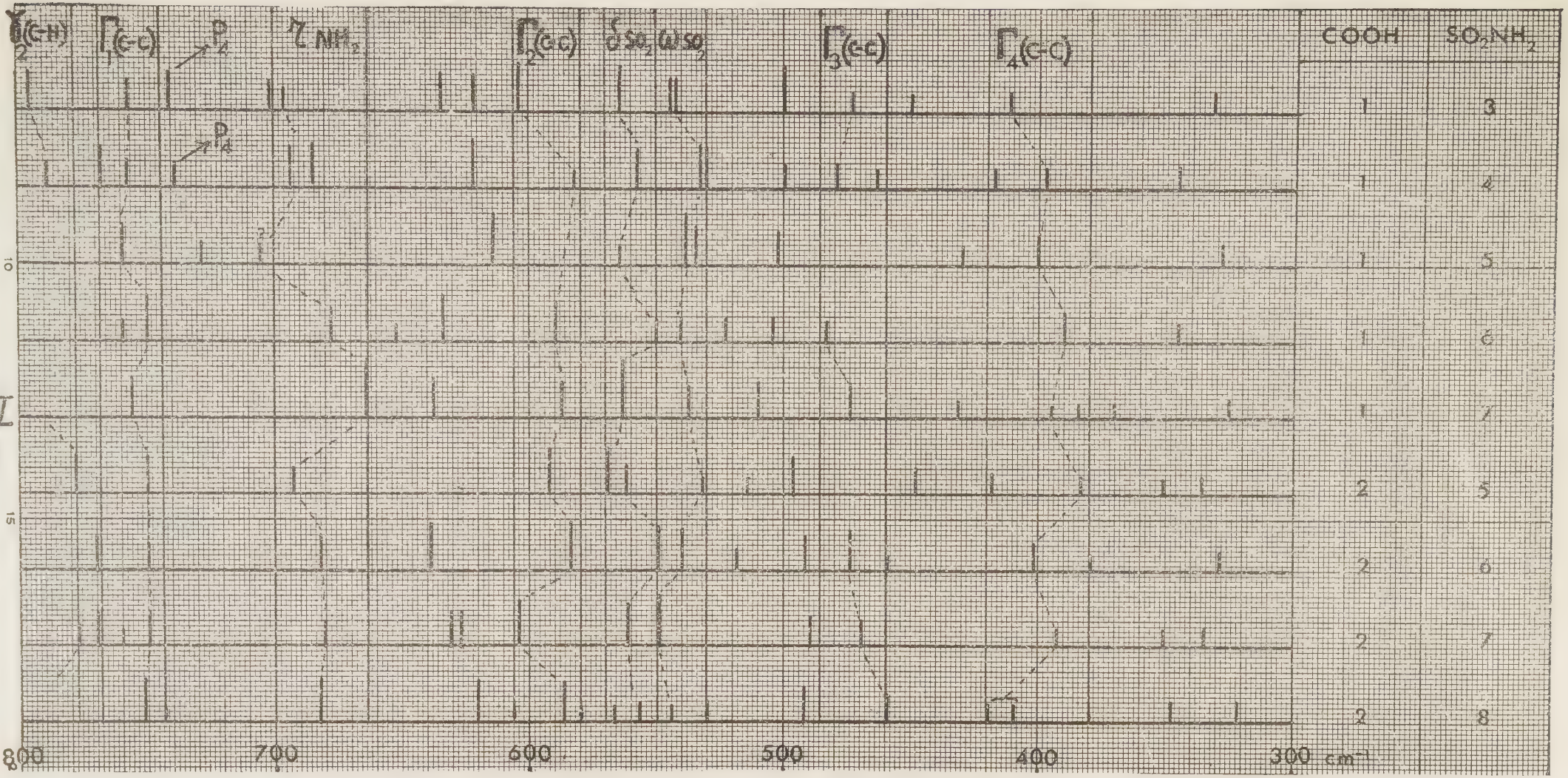
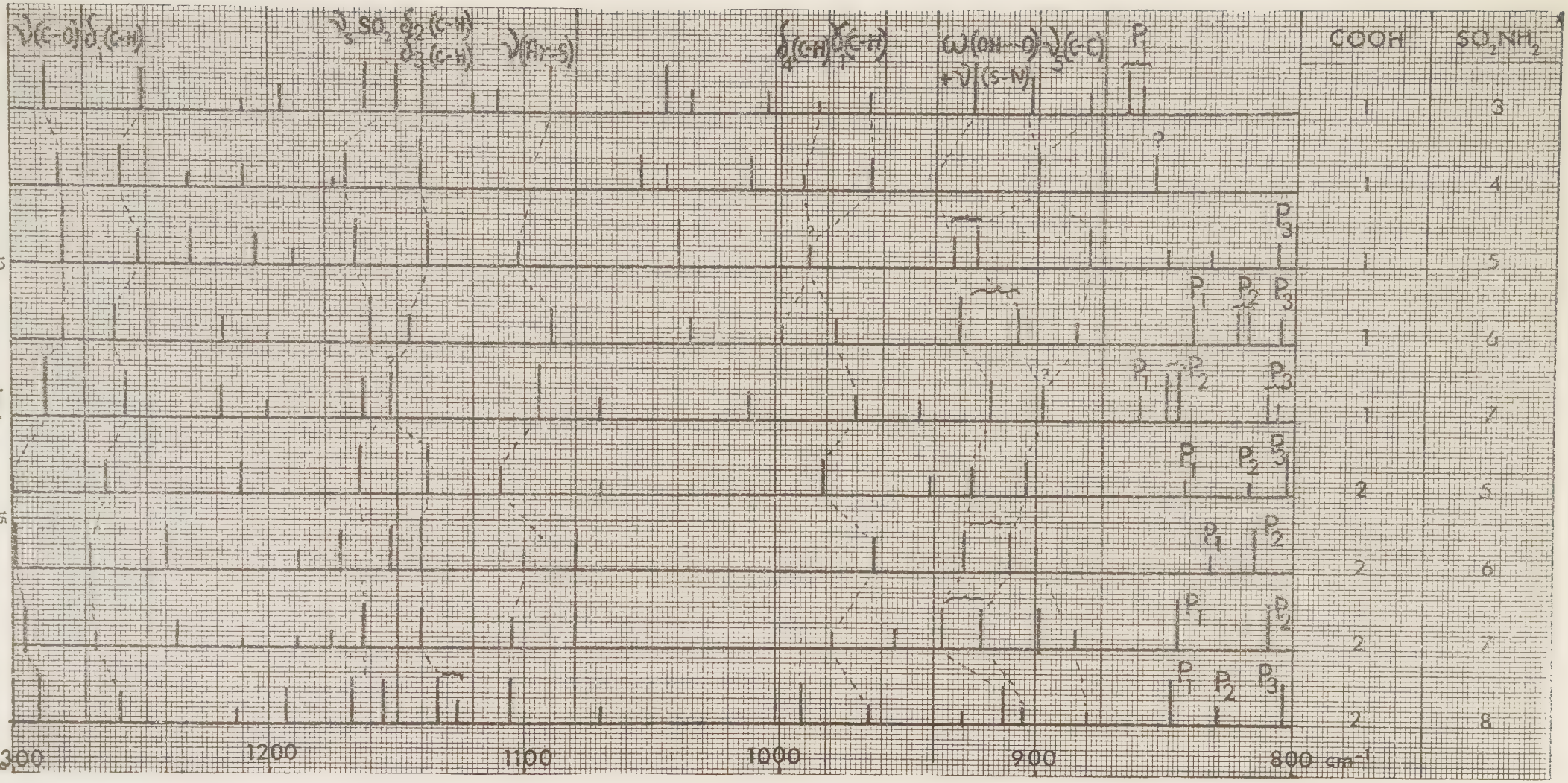

$\nu_s(SO_2)$ cm^{-1}
$\nu_s(SO_2) = f\left[\nu_a(SO_2)\right]$
1170
1165
1160
1320
1325
1330
1335
1340
$\nu_a(SO_2)$ cm^{-1}
Acide sulfamoyl naphtalène carboxyliques
Naphtalène disulfonamides

figure 2

A N N E X E IV

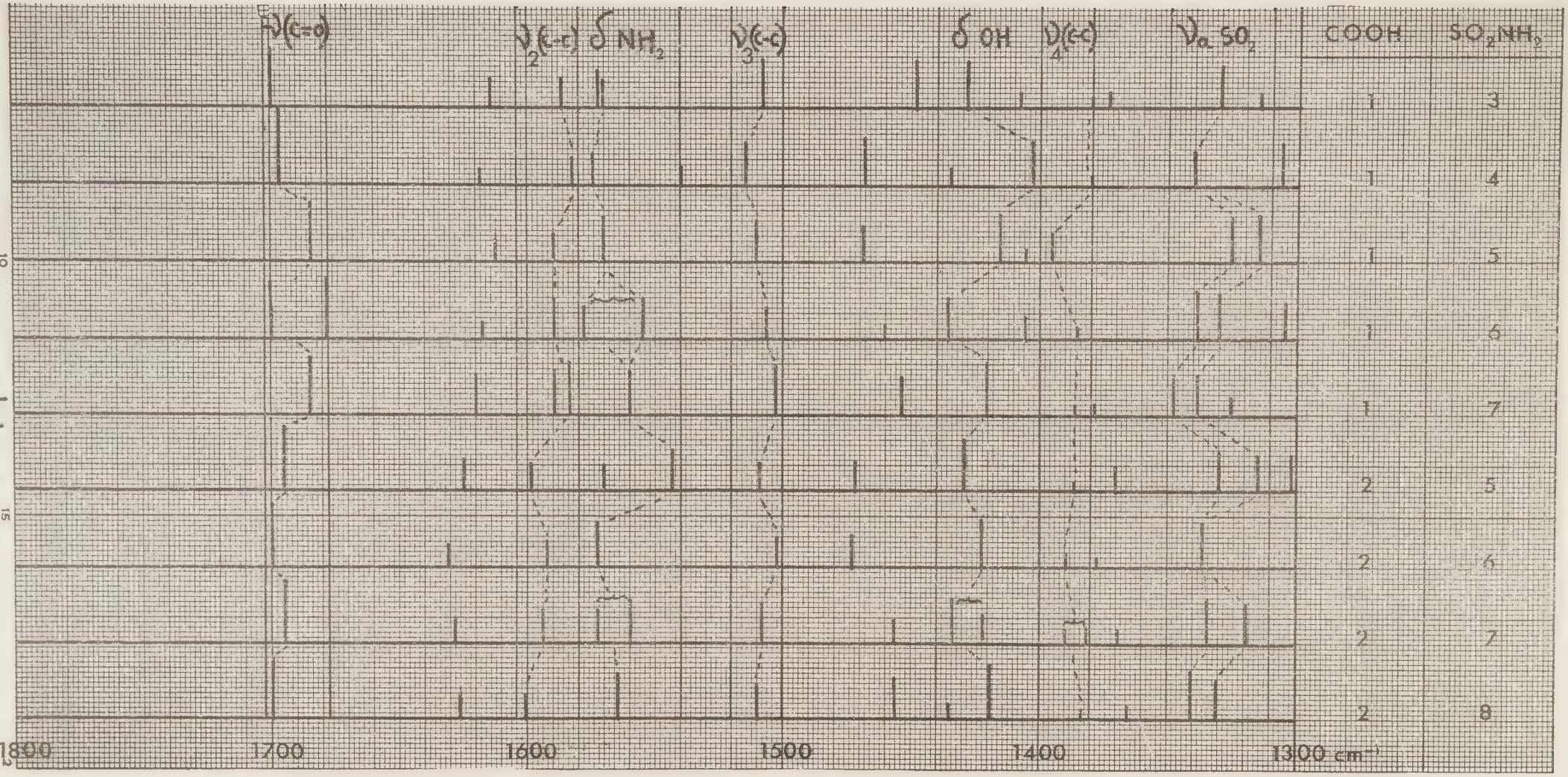
(spectres de fréquence I.R.)


γ(C-H)
Γ1(C-C)
P2
P2
γ NH2
Γ2(C-C)
δ SO2 ω SO2
Γ3(C-C)
Γ4(C-C)
COOH
SO2NH2
1 3
1 4
1 5
1 6
1 7
2 5
2 6
2 7
2 8
800
700
600
500
400
300 cm-1

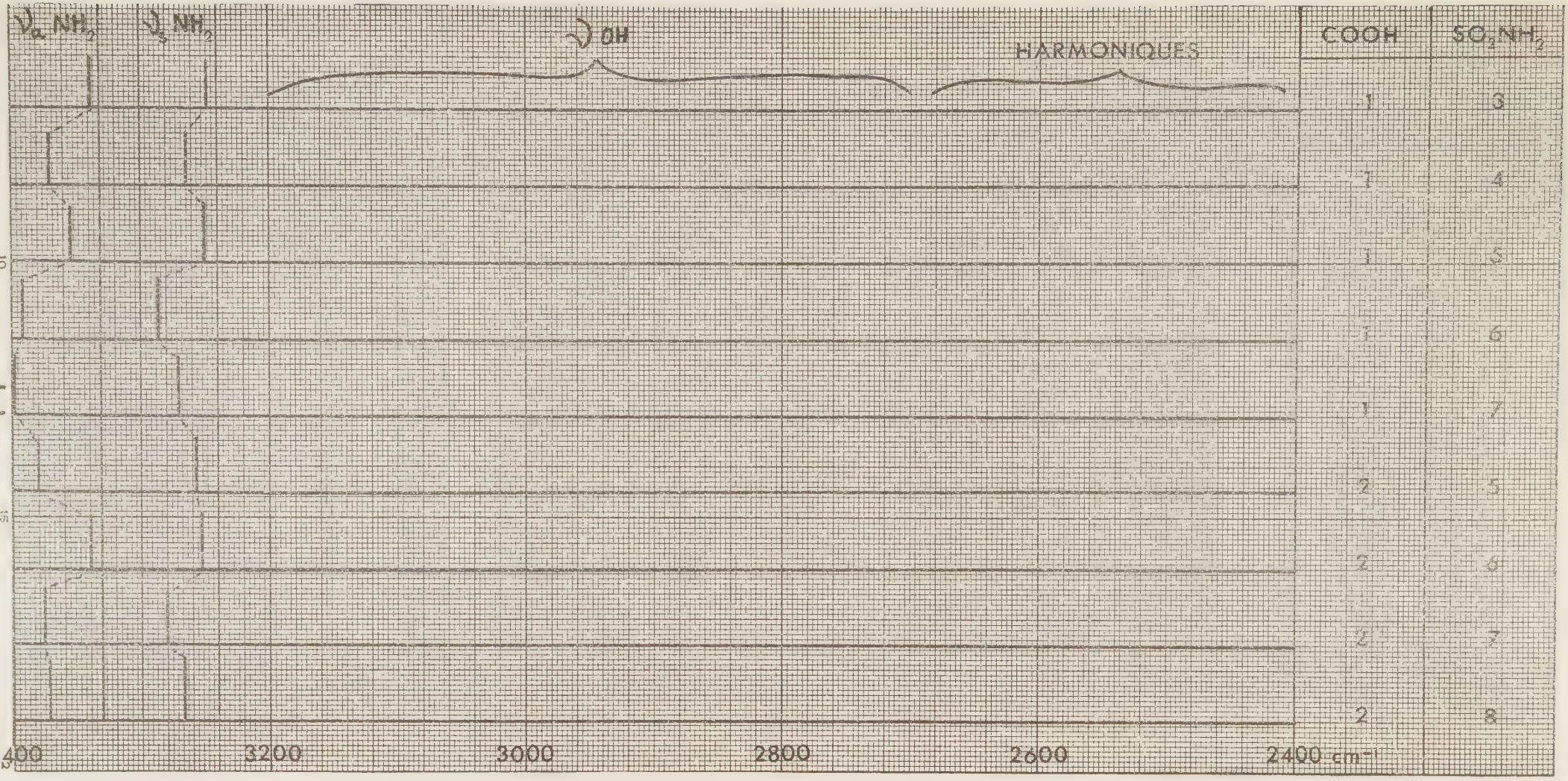

ν(C–O)
δ1(C–H)
νs SO2
δ2(C–H)
δ3(C–H)
ν(Br–S)
δ4(C–H)
δ5(C–H)
ω(OH···O) + ν(S–N)
νs(C–C)
P1
P2
P3
COOH
SO2NH2
1300
1200
1100
1000
900
800 cm⁻¹

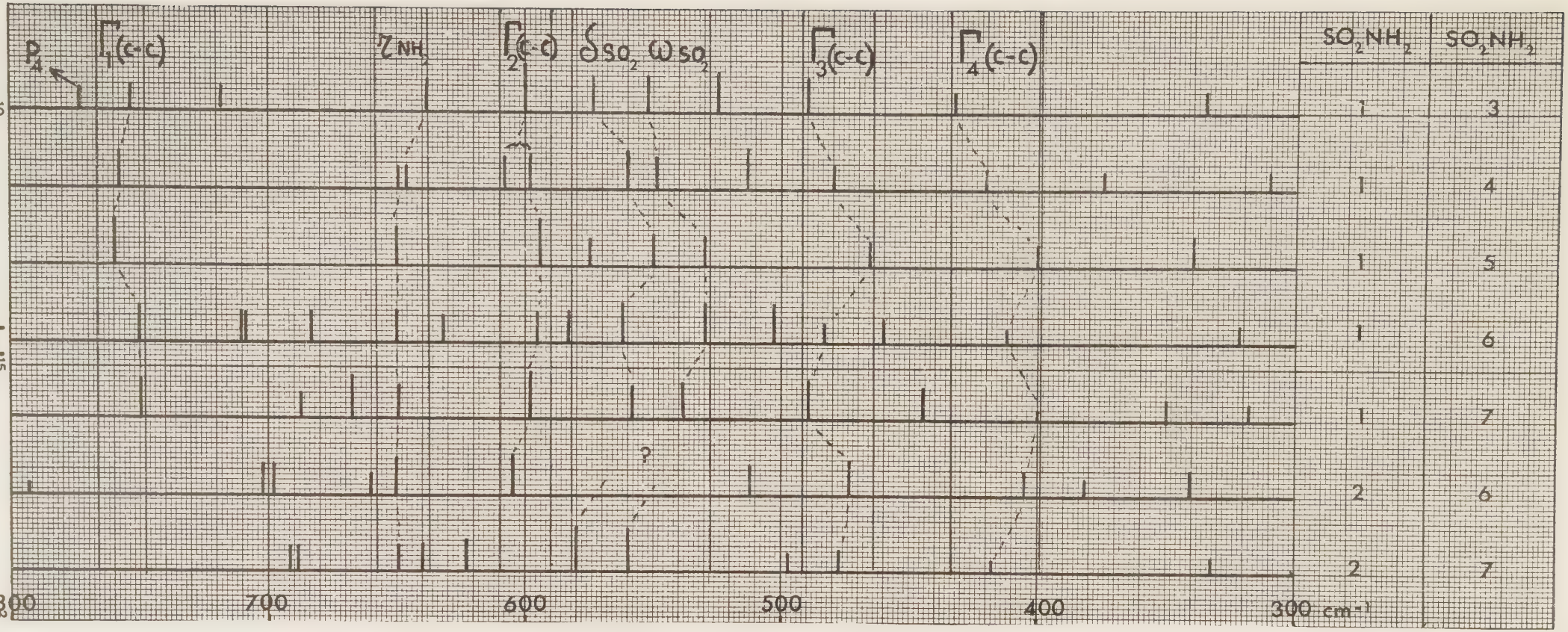
IV

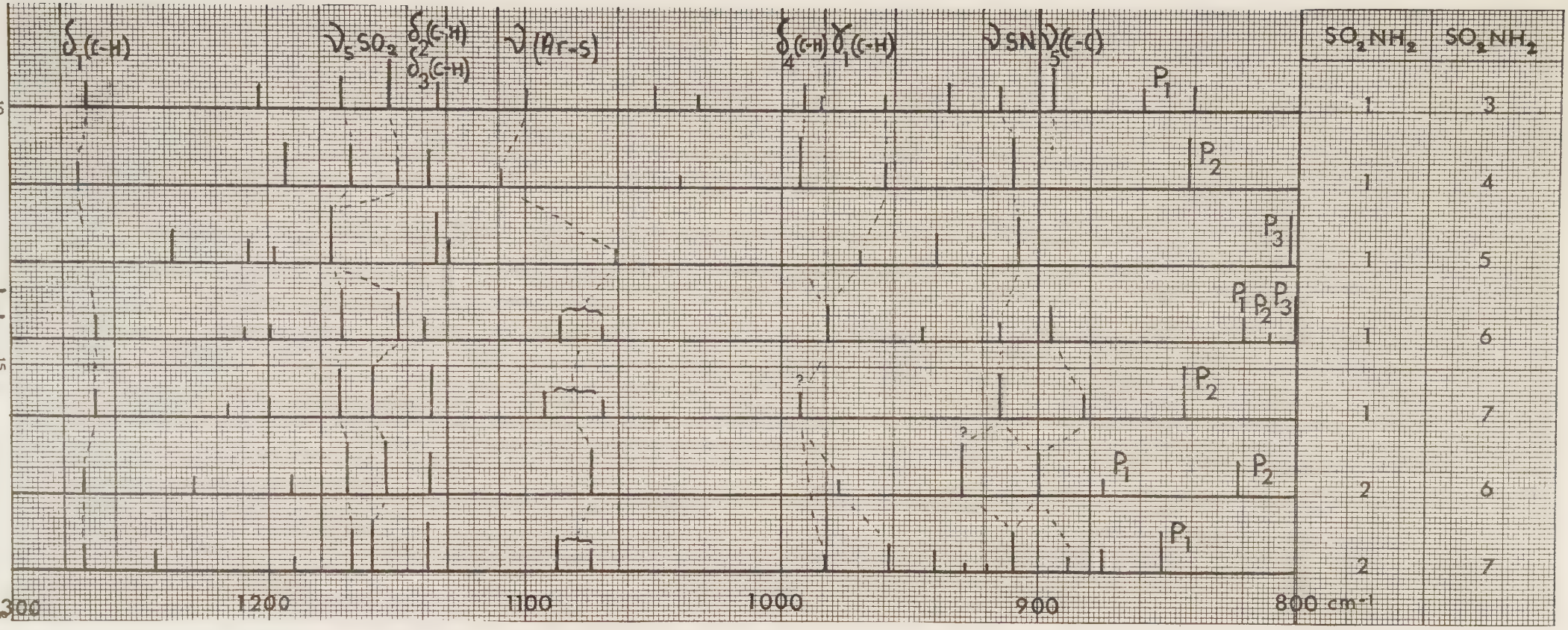
2

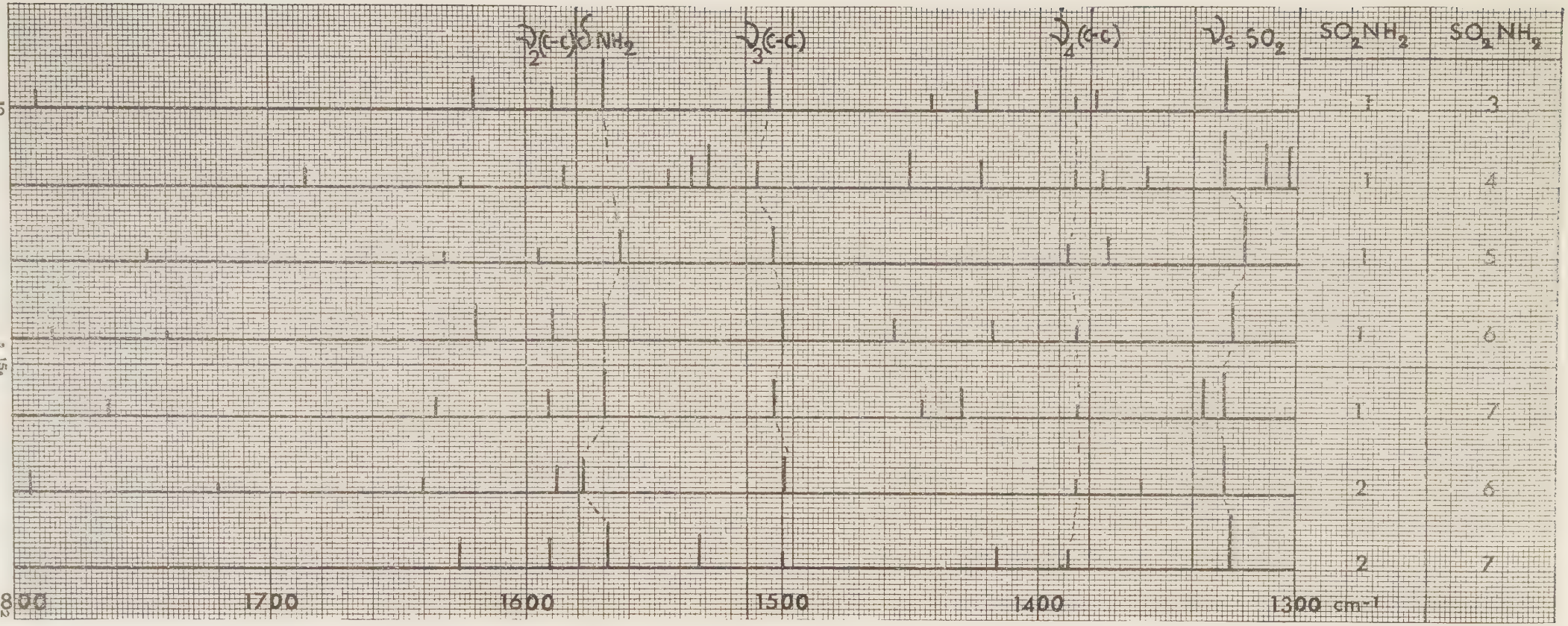

ν(C=O)
ν2(C-C)
δ NH2
ν3(C-C)
δ OH
ν4(C-C)
νa SO2
COOH
SO2NH2
1 3
1 4
1 5
1 6
1 7
2 5
2 6
2 7
2 8
1800
1700
1600
1500
1400
1300 cm-1

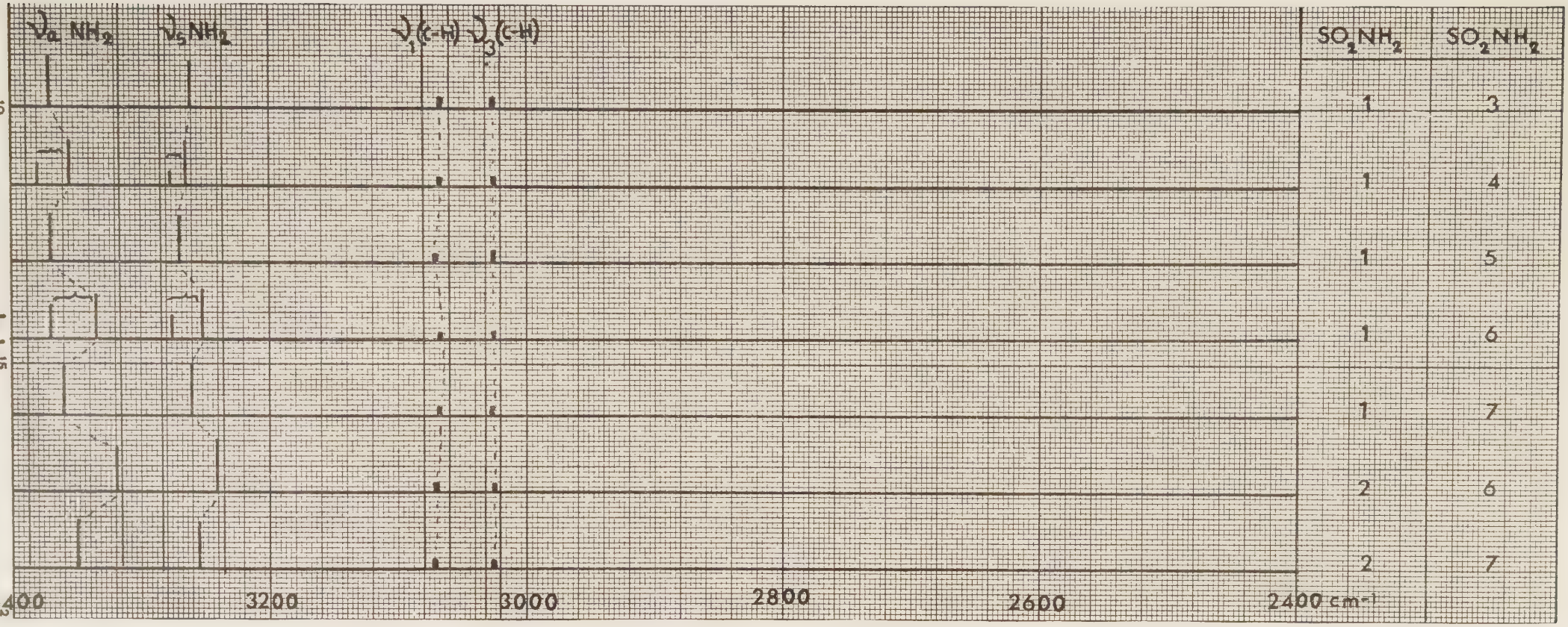
IV
3


ν_a NH$_2$
ν_s NH$_2$
ν OH
HARMONIQUES
COOH
SO$_2$NH$_2$
1
3
1
4
1
5
1
6
1
7
2
5
2
6
2
7
2
8
10
15
IV
4
3400
3200
3000
2800
2600
2400 cm^{-1}


P4
Γ1(c-c)
ζNH2
Γ2(c-c)
δSO2
ωSO2
Γ3(c-c)
Γ4(c-c)
SO2NH2
SO2NH2
1
3
1
4
1
5
1
6
1
7
2
6
2
7
?
800
700
600
500
400
300 cm-1


δ1(C-H)
ν5 SO2
δ2(C-H)
δ3(C-H)
ν (Ar-S)
δ4(C-H) γ1(C-H)
ν SN
ν5(C-O)
P1
P2
P3
SO2NH2
SO2NH2
1
3
1
4
1
5
1
6
1
7
2
6
2
7
IV
6
10
15
1300
1200
1100
1000
900
800 cm-1


ν_2(C-C) δNH_2
ν_3(C-C)
ν_4(C-C)
$\nu_s SO_2$
SO_2NH_2
SO_2NH_2
1
1
1
1
1
2
2
3
4
5
6
7
6
7
1800
1700
1600
1500
1400
1300 cm⁻¹

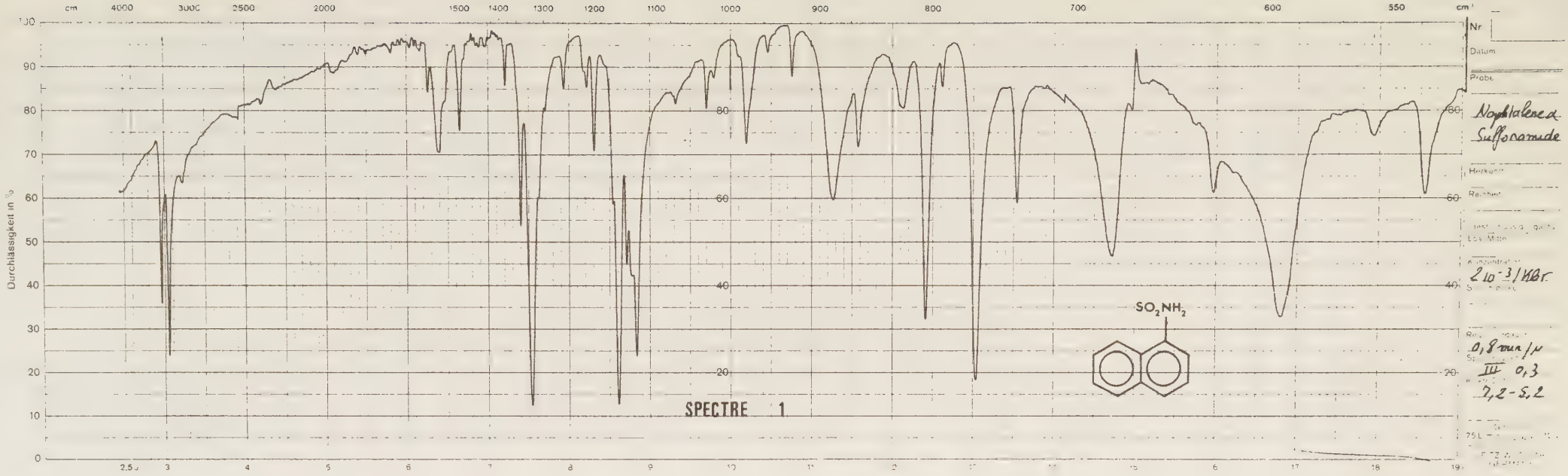

$\nu_a NH_2$
$\nu_s NH_2$
ν_1(C-H)
ν_3(C-H)
SO_2NH_2
SO_2NH_2
1
3
1
4
1
5
1
6
1
7
2
6
2
7
3400
3200
3000
2800
2600
2400 cm-1

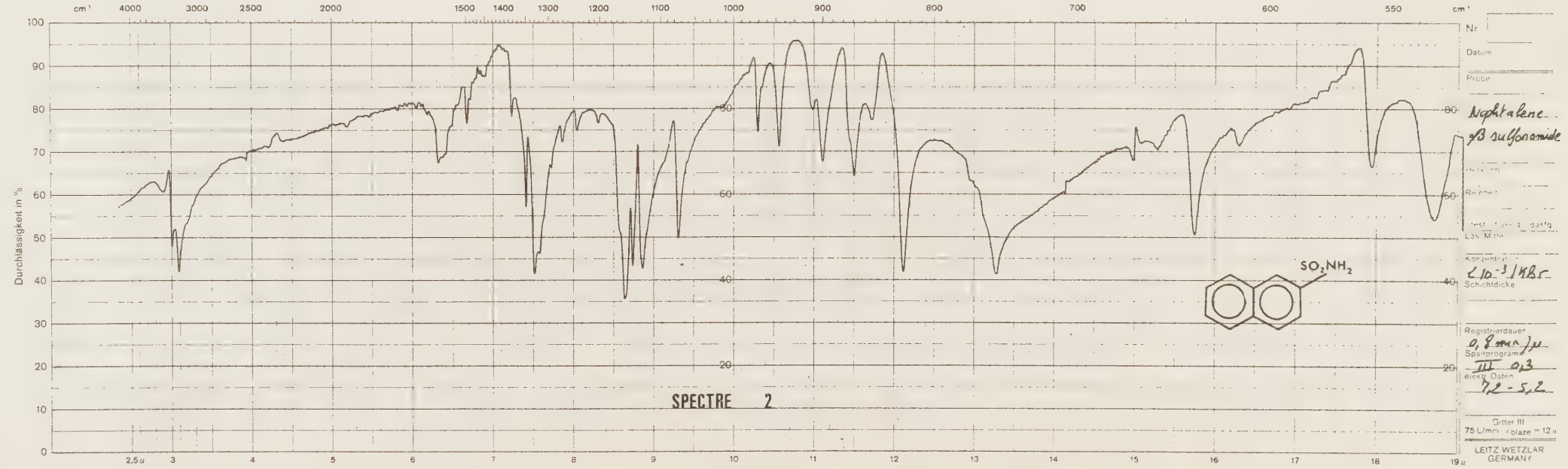
IV

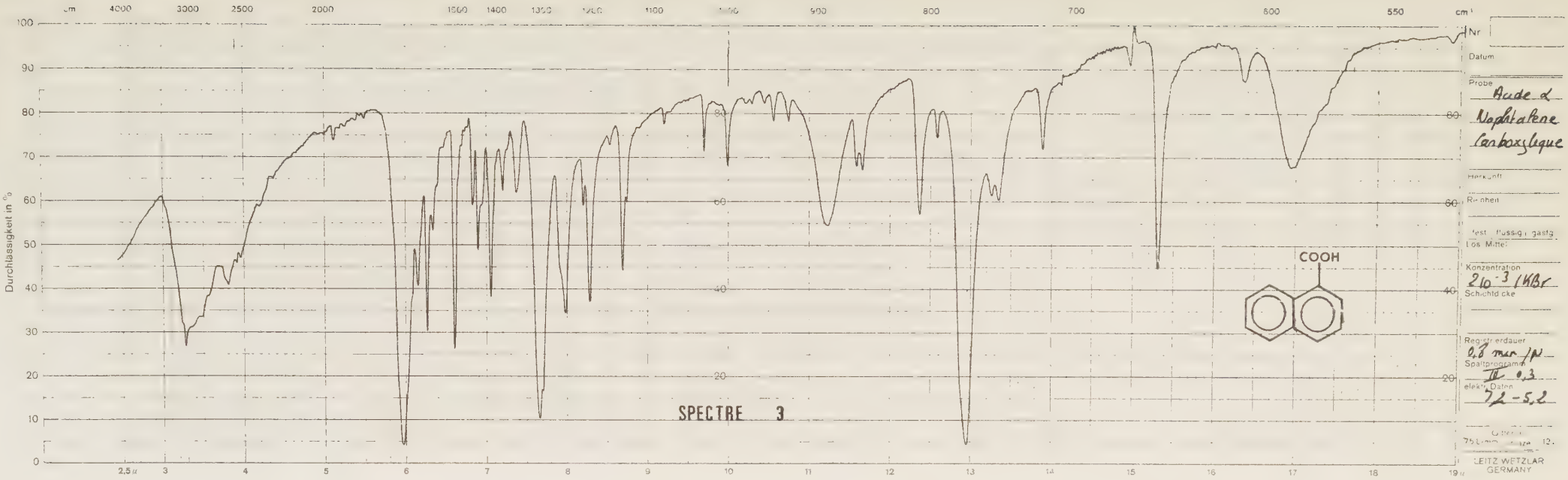
8

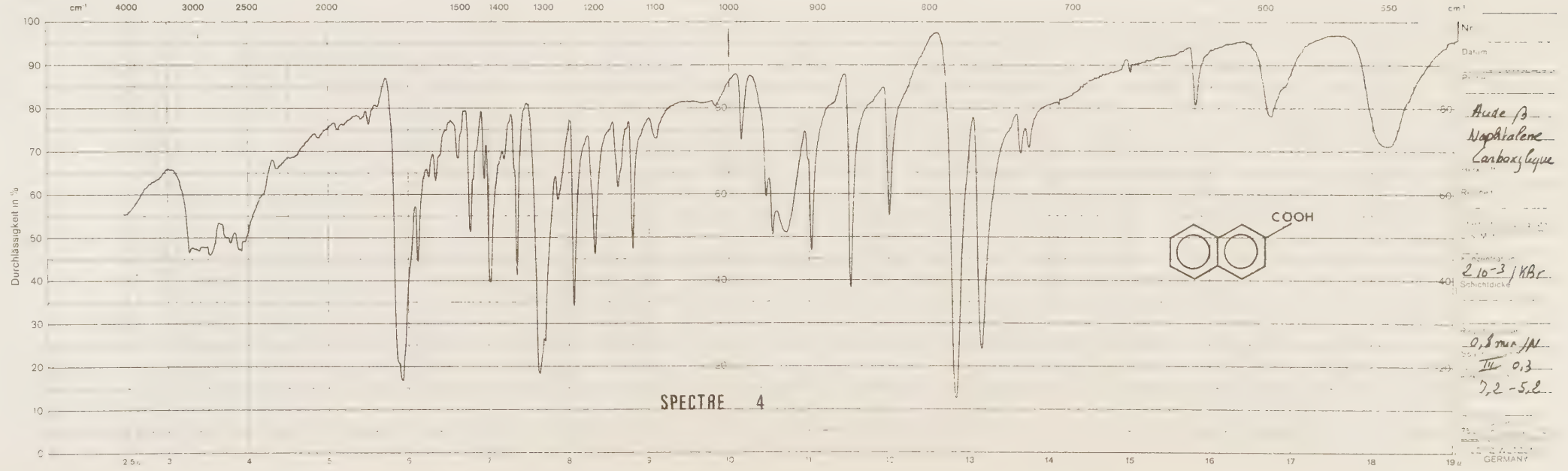
A N N E X E V

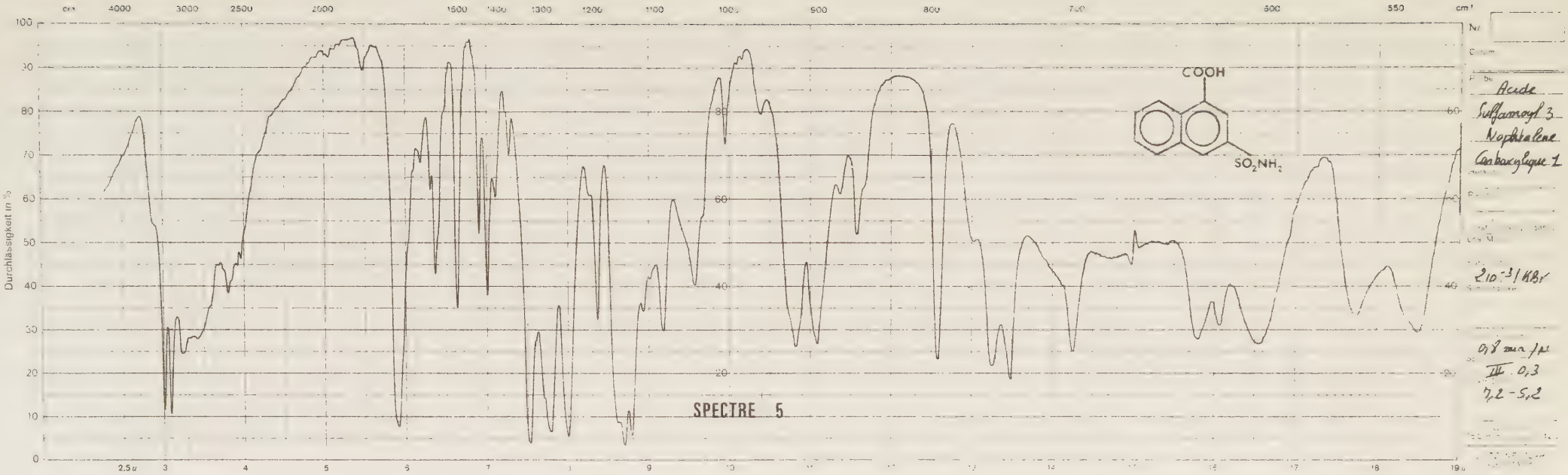
(enregistrements I.R.)

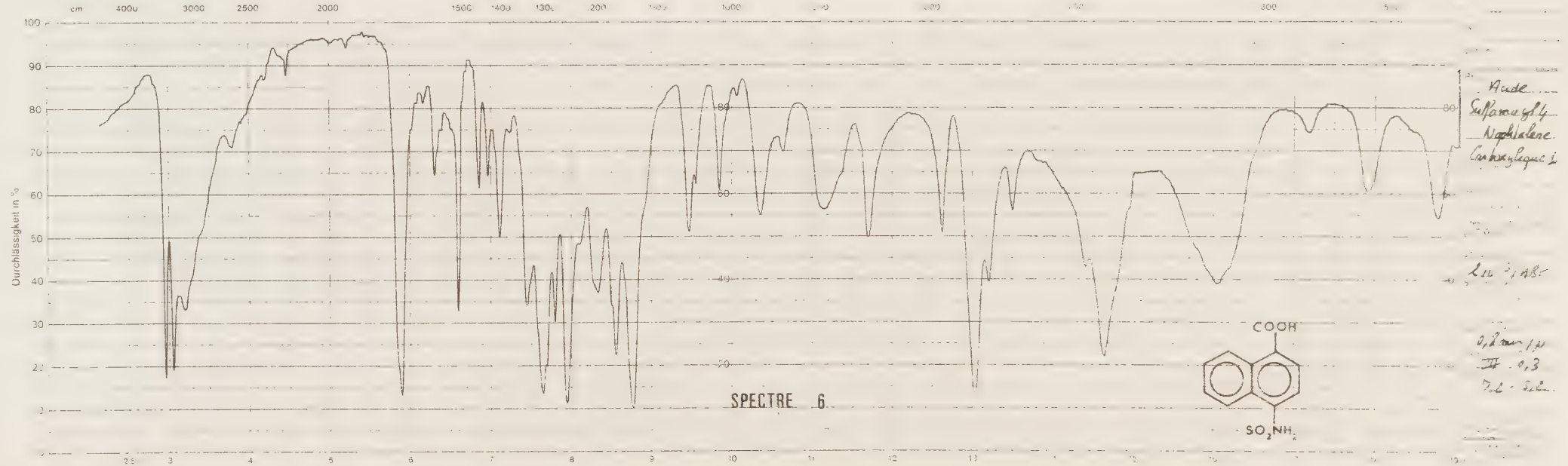

cm
4000
3000
2500
2000
1500
1400
1300
1200
1100
1000
900
800
700
600
550
cm
Durchlässigkeit in %
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
2,5 u
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19 u
SO2NH2
SPECTRE 1
Nr
Datum
Probe
Naphtalene α Sulfonamide
Herkunft
Reinheit
Lösungsmittel
Konzentration
2 10-3 / KBr
Schichtdicke
Registrierdauer
0,8 mm / µ
Spaltprogramm
III 0,3
elektr. Daten
7,2 - 5,2
Gitter III
75 L/mm Blaze = 12 u
LEITZ WETZLAR
GERMANY

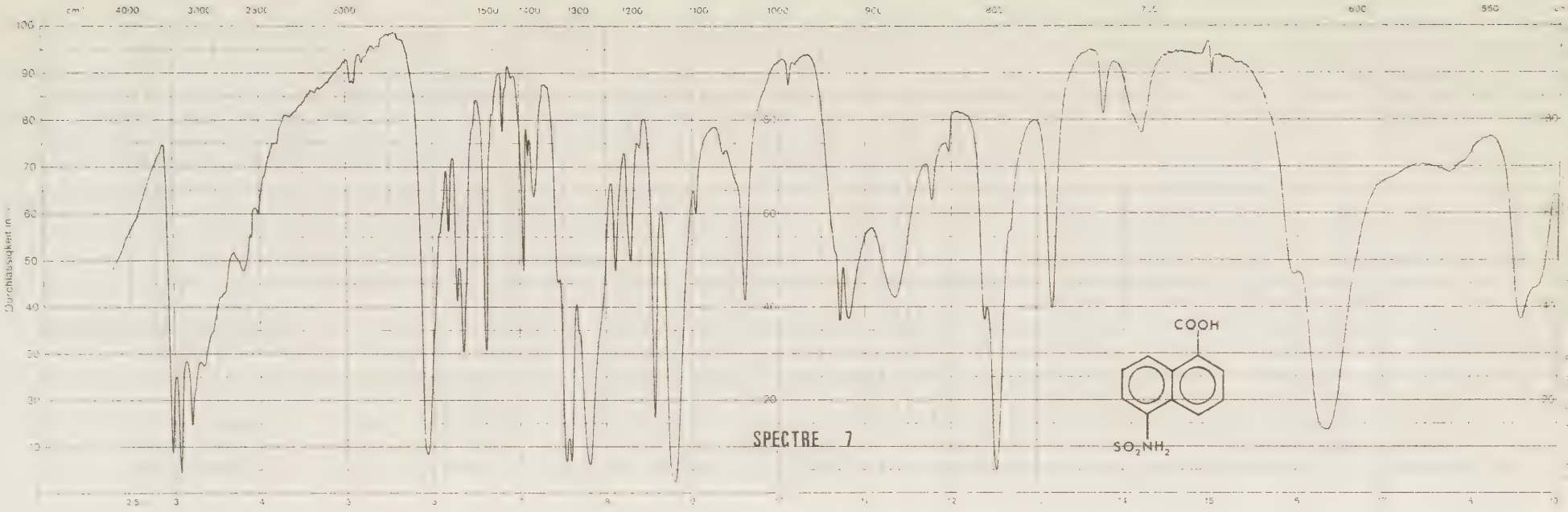

cm
4000
3000
2500
2000
1500
1400
1300
1200
1100
1000
900
800
700
600
550
cm
Durchlässigkeit in %
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
2,5 u
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19 u
SO2NH2
SPECTRE 2
Nr
Datum
Probe
Naphtalene β sulfonamide
Reinheit
Lösungsmittel
Konzentration
2 10-3 / KBr
Schichtdicke
Registrierdauer
0,8 mm / µ
Spaltprogramm
III 0,3
elektr. Daten
7,2 - 5,2
Gitter III
75 L/mm Blaze = 12 u
LEITZ WETZLAR
GERMANY


cm
4000
3000
2500
2000
1500
1400
1300
1200
1100
1000
900
800
700
600
550
cm
Durchlässigkeit in %
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
2,5 μ
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19 μ
COOH
SPECTRE 3
Nr
Datum
Probe
Acide α Naphtalène Carboxylique
Herkunft
Reinheit
fest flüssig gasfg
Lös. Mittel
Konzentration
2 10-3 / KBr
Schichtdicke
Registrierdauer
0,8 mm / μ
Spaltprogramm
III 0,3
elektr. Daten
7,2 - 5,2
LEITZ WETZLAR
GERMANY


cm
4000
3000
2500
2000
1500
1400
1300
1200
1100
1000
900
800
700
600
550
cm
Durchlässigkeit in %
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
2,5 μ
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19 μ
COOH
SPECTRE 4
Nr
Datum
Acide β Naphtalène Carboxylique
2 10-3 / KBr
Schichtdicke
0,8 mm / μ
III 0,3
7,2 - 5,2
GERMANY


cm
4000
3000
2500
2000
1500
1400
1300
1200
1100
1000
900
800
700
600
550
cm⁻¹
Durchlässigkeit in %
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
2.5 μ
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19 μ
COOH
SO2NH2
SPECTRE 5
Acide
Sulfamoyl 3
Naphtalene
Carboxylique 1
2 10⁻³ / KBr
0,8 mm / μ
III 0,3
7,2 - 5,2

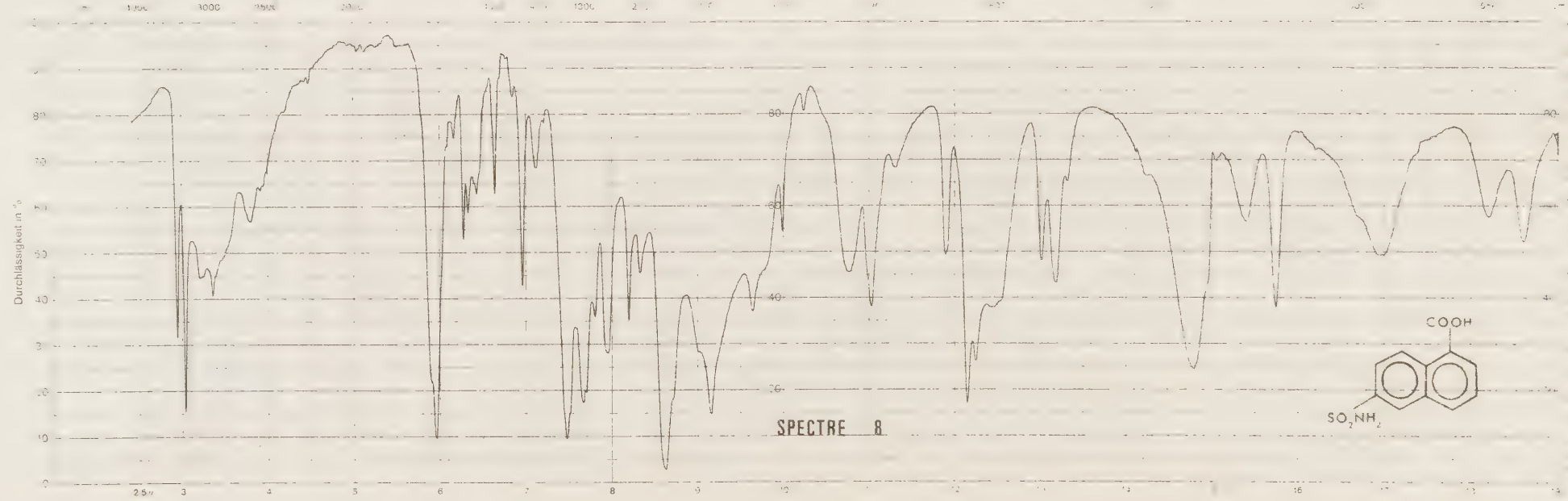

cm
4000
3000
2500
2000
1500
1400
1300
1200
1000
600
300
Durchlässigkeit in %
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
2.5
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
COOH
SO2NH2
SPECTRE 6
Acide
Sulfamoyl 4
Naphtalene
Carboxylique 1
2 10⁻³ / KBr
0,2 mm / μ
III 0,3
7,2 - 5,2



Acide
Sulfamoyl 5
Naphtalène
Carboxylique 1

2.10^{-3} M/Br

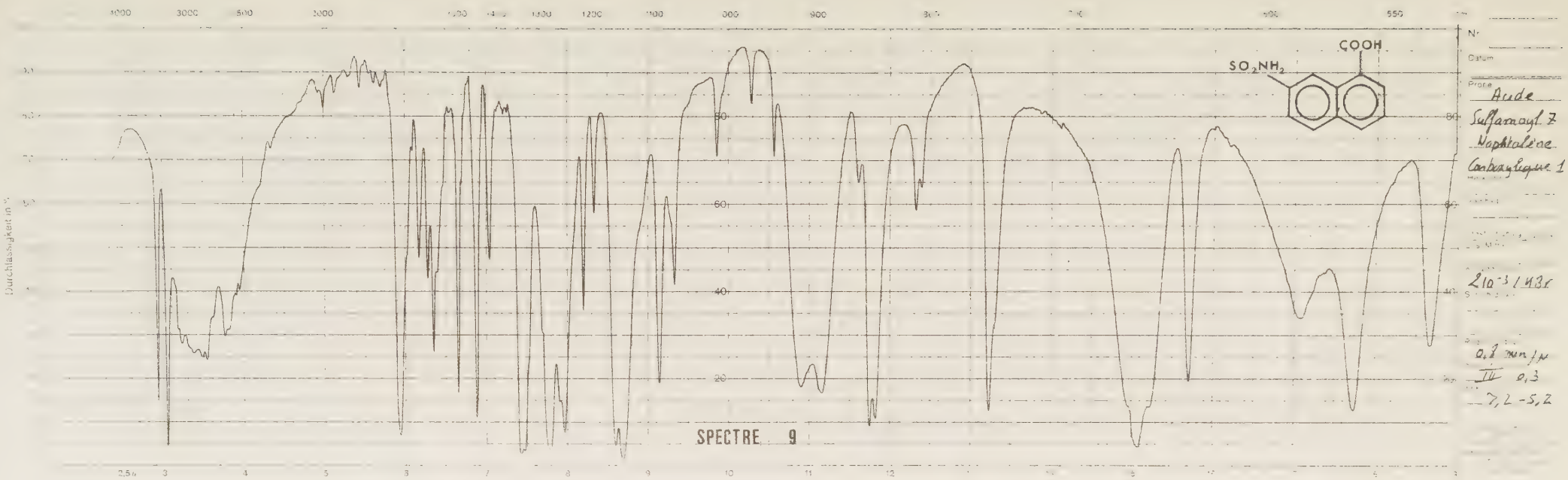
0,8 mm / µ
IH 0,3
7,2 - 5,2



Acide
Sulfamoyl 6
Naphtalène
Carboxylique 1

2.10^{-3} M/Br

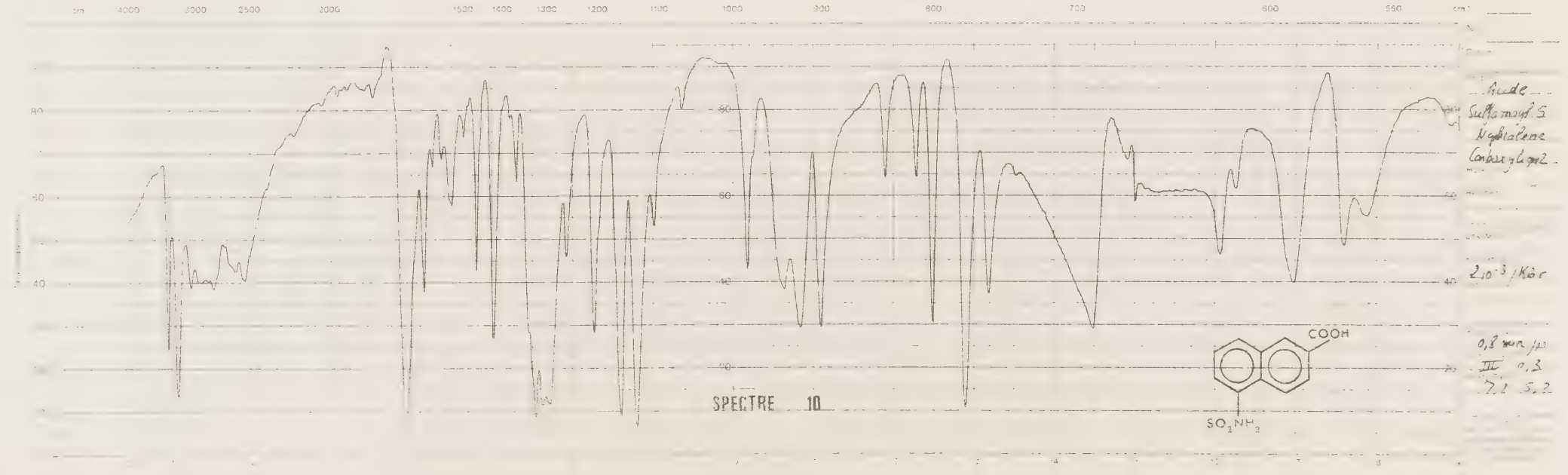
0,8 mm / µ
IH 0,3
7,2 - 5,2



Nr
Datum
Probe
Acide
Sulfamoyl 7
Naphtalène
Carboxylique 1

$2 \cdot 10^{-3}$ / KBr

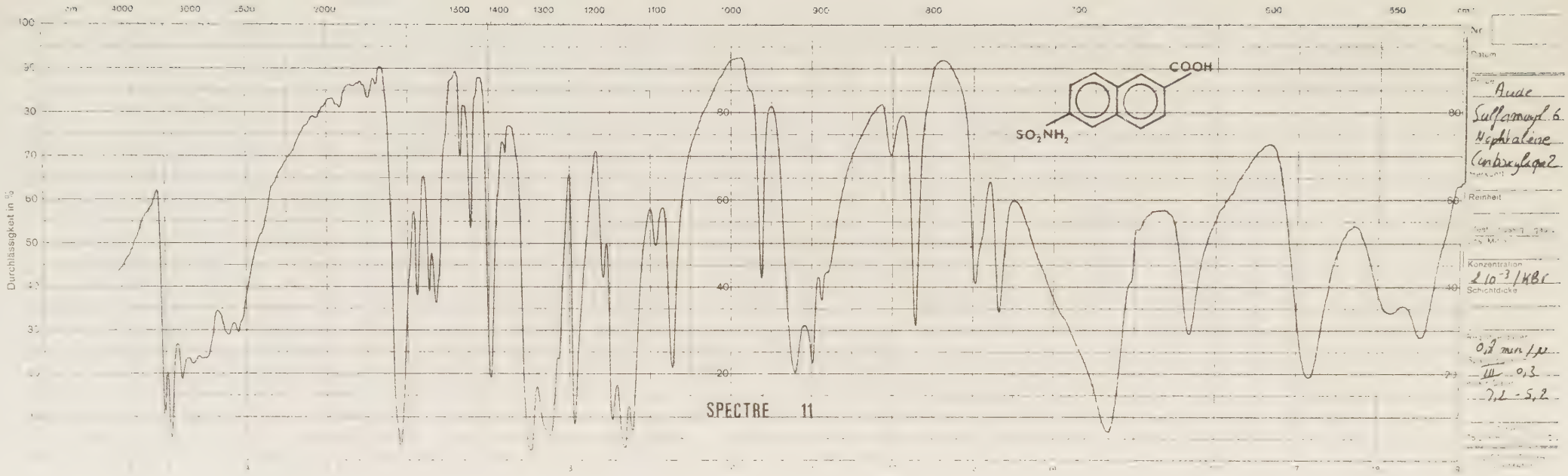
0,8 mm / µ
III 0,3
7,2 - 5,2

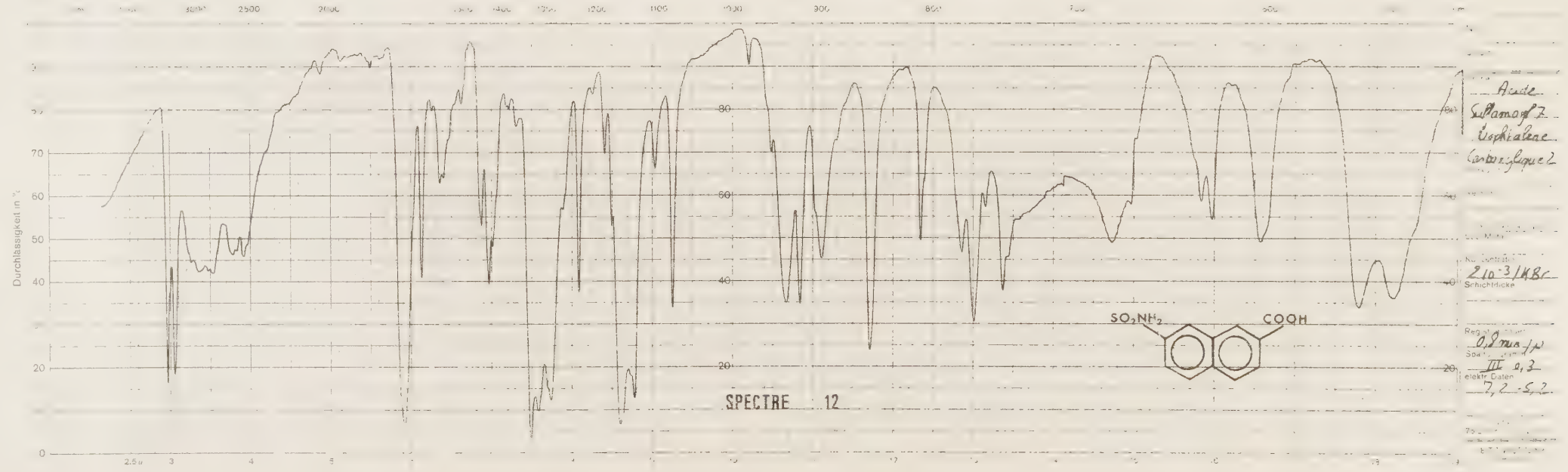


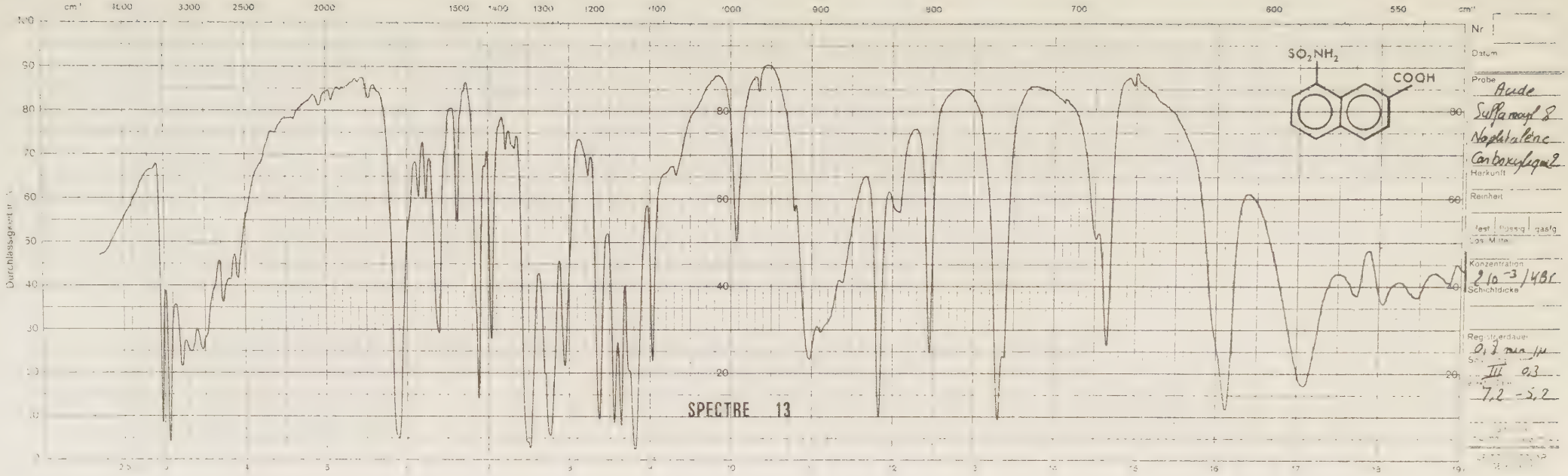
Acide
Sulfamoyl 5
Naphtalène
Carboxylique 2

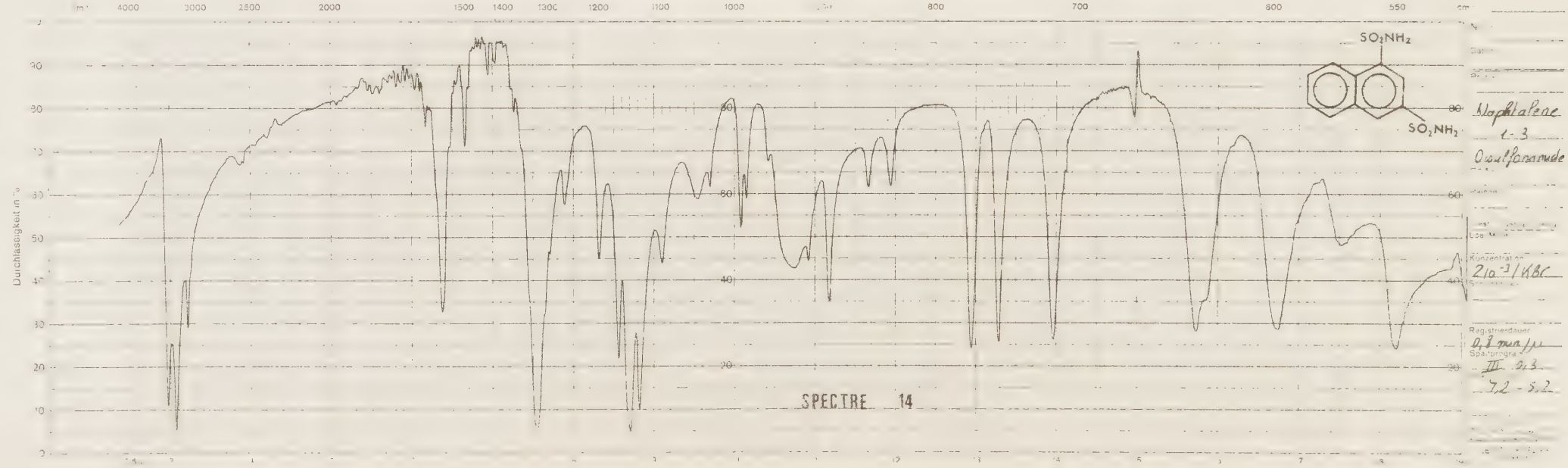
$2 \cdot 10^{-3}$ / KBr

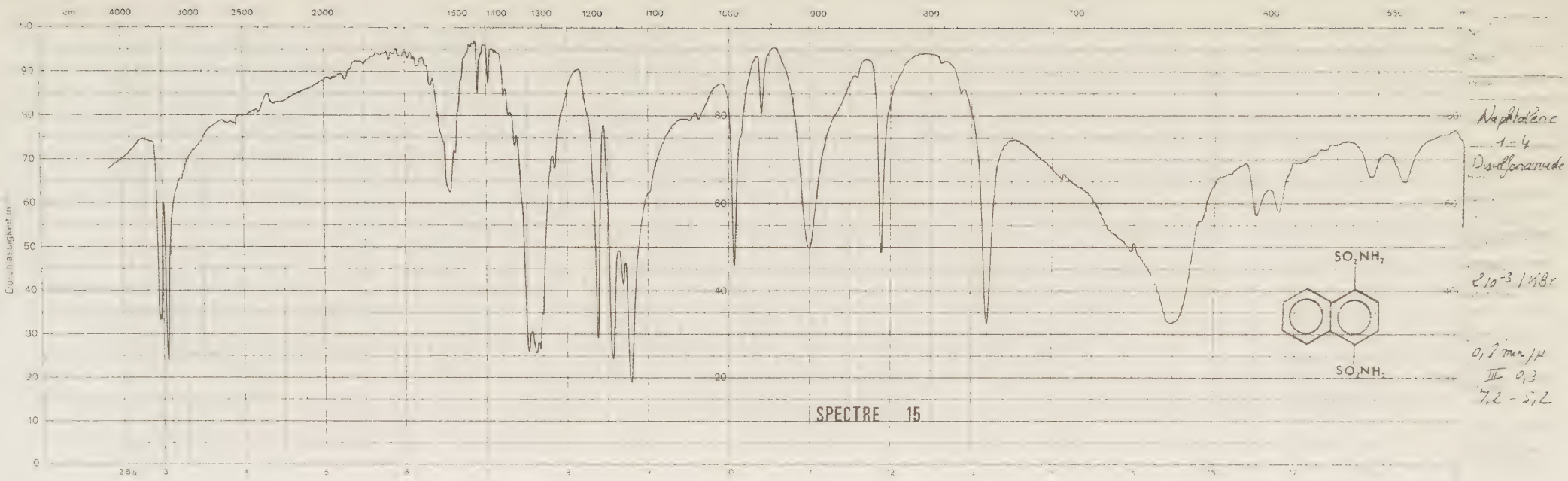
0,8 mm / µ
III 0,3
7,2 5,2


cm
4000
3000
2500
2000
1500
1400
1300
1200
1100
1000
900
800
700
600
550
cm⁻¹
Durchlässigkeit in %
100
90
80
70
60
50
40
30
20
COOH
SO2NH2
SPECTRE 11
Nr
Datum
Acide
Sulfamoyl 6
Naphtalène
Carboxylique 2
Reinheit
Konzentration
2 10-3 / KBr
Schichtdicke
0,2 mm / µ
III 0,3
7,2 - 5,2


2500
2000
1500
1400
1300
1200
1100
1000
900
800
700
600
cm⁻¹
Durchlässigkeit in %
100
90
80
70
60
50
40
30
20
0
2,5 µ
3
4
5
SO2NH2
COOH
SPECTRE 12
Acide
Sulfamoyl 2
Naphtalène
Carboxylique 2
2 10-3 / KBr
Schichtdicke
0,2 mm / µ
III 0,3
elektr. Daten
7,2 - 5,2


cm⁻¹
4000
3000
2500
2000
1500
1400
1300
1200
1100
1000
900
800
700
600
550
Durchlässigkeit in %
SO2NH2
COOH
SPECTRE 13
Nr
Datum
Probe
Aude
Sulfamoyl 8
Naphtalène
Carboxylique 2
Herkunft
Reinheit
fest flüssig gasfg
Lös. Mittel
Konzentration
2 10⁻³ / KBr
Schichtdicke
Registrierdauer
0,1 min/µ
Spaltprogramm
III 0,3
7,2 - 5,2


cm⁻¹
4000
3000
2500
2000
1500
1400
1300
1200
1100
1000
800
700
600
550
Durchlässigkeit in %
SO2NH2
SO2NH2
SPECTRE 14
Naphtalène
1-3
Disulfonamide
Konzentration
2 10⁻³ / KBr
Registrierdauer
0,1 min/µ
Spaltprogramm
III 0,3
7,2 - 5,2

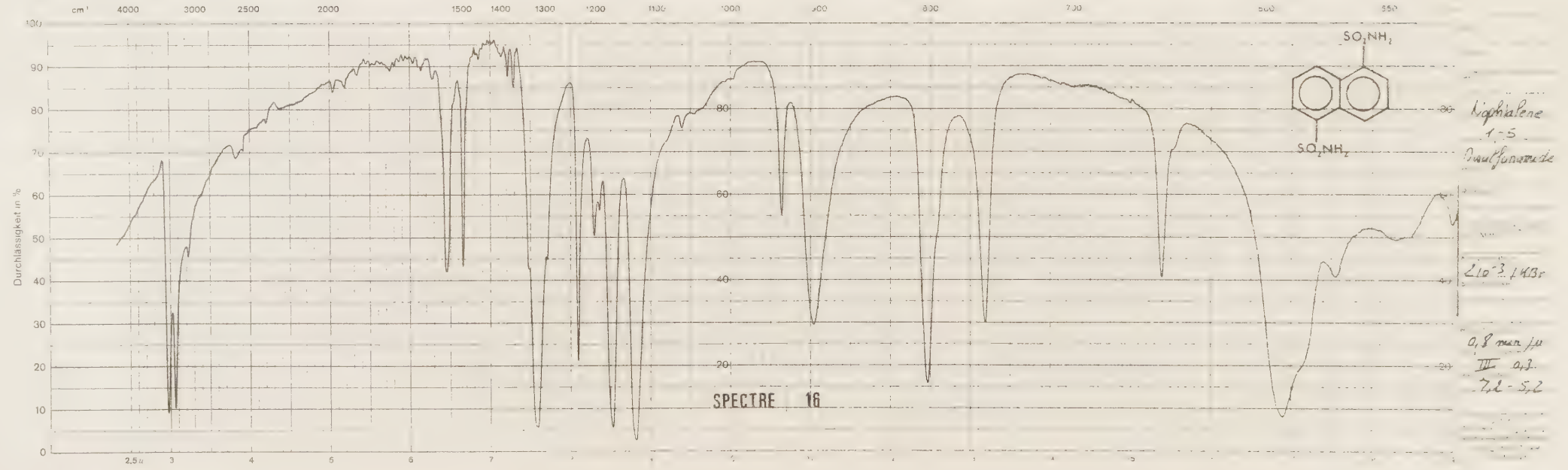


SPECTRE 15

Naphtalène
1-4
Disulfonamide

2.10^{-3} / KBr

0,8 mm / μ
III 0,3
7,2 - 5,2

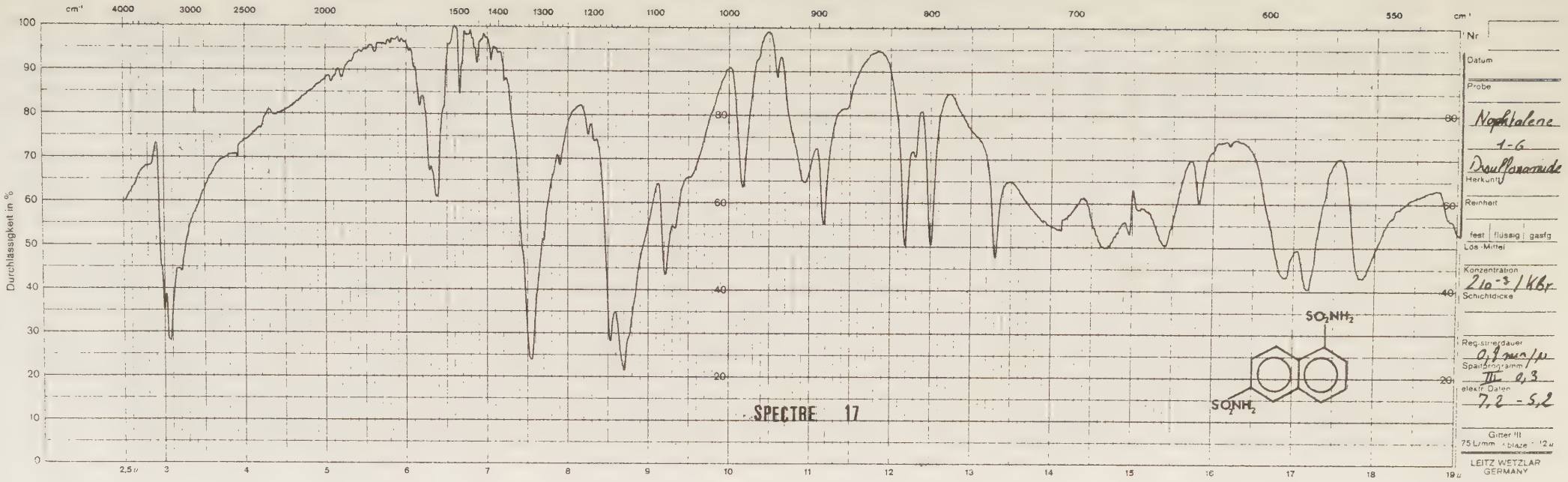


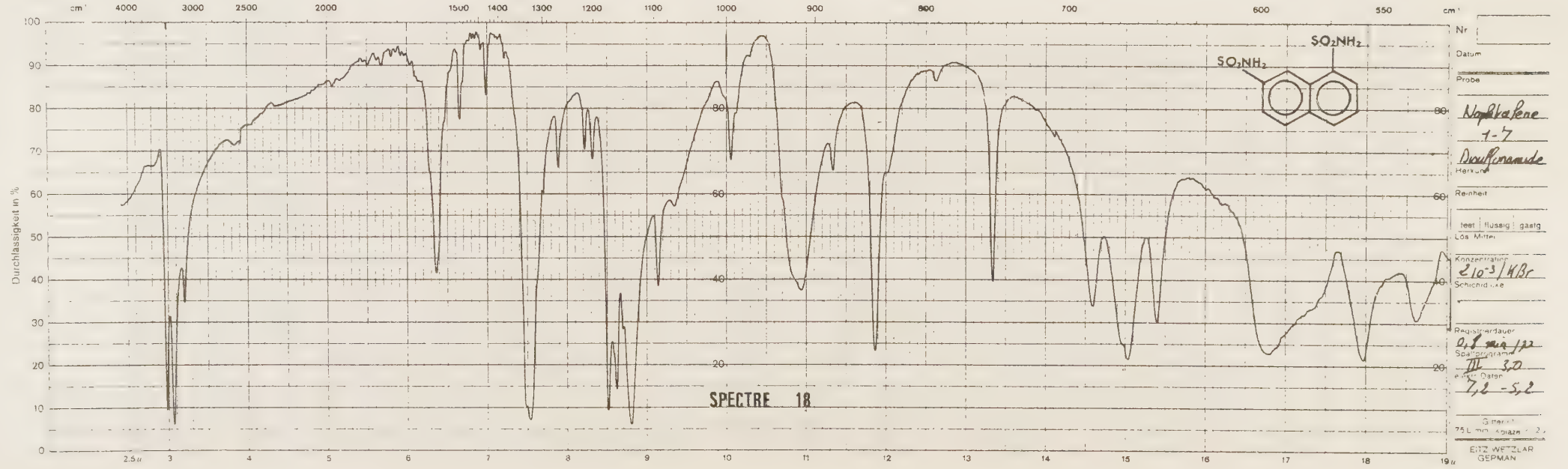
SPECTRE 16

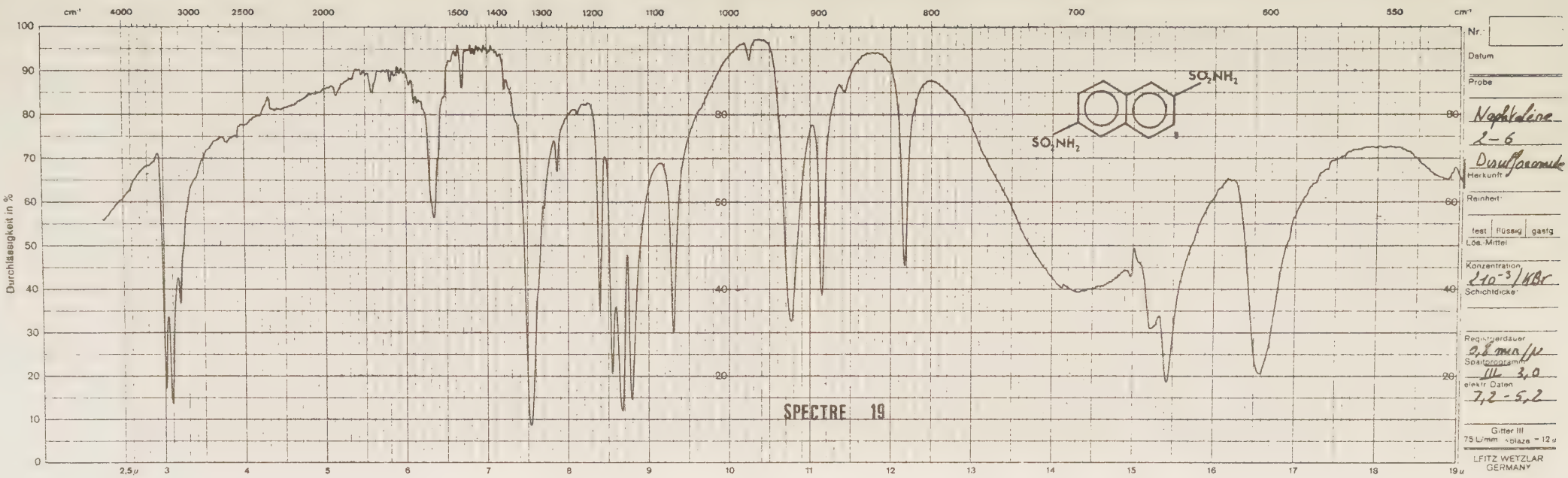
Naphtalène
1-5
Disulfonamide

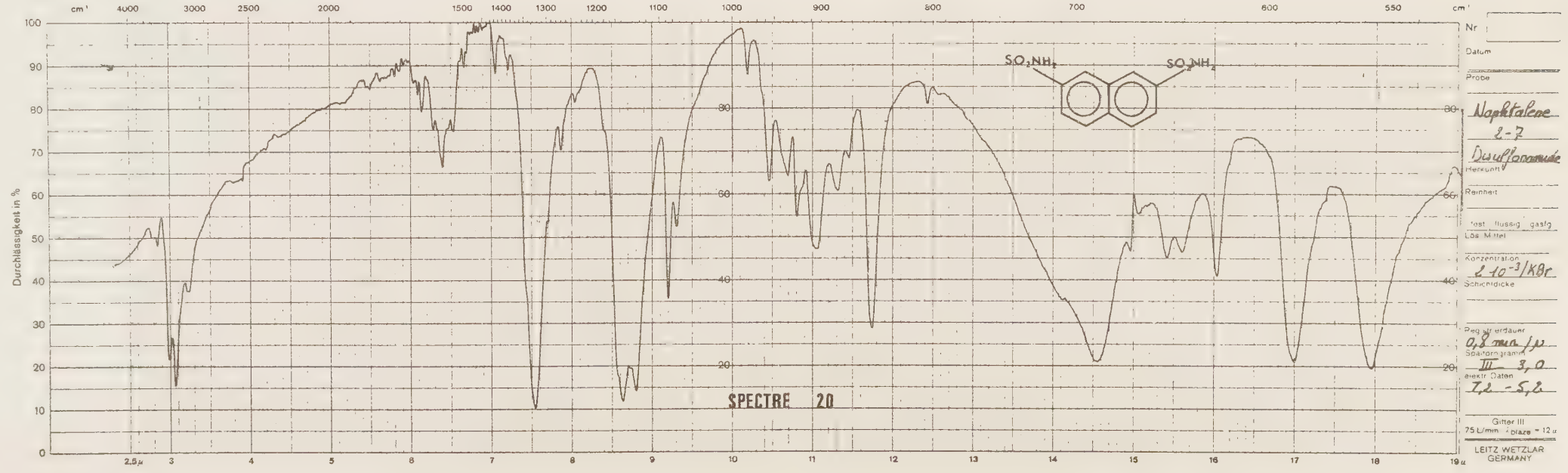
2.10^{-3} / KBr

0,8 mm / μ
III 0,3
7,2 - 5,2


cm⁻¹
4000
3000
2500
2000
1500
1400
1300
1200
1100
1000
900
800
700
600
550
Durchlässigkeit in %
SPECTRE 17
SO_2NH_2
SO_2NH_2
Nr
Datum
Probe
Naphtalene
1-6
Disulfonamide
Herkunft
Reinheit
fest | flüssig | gasig
Lös.-Mittel
Konzentration
$2 \cdot 10^{-3}$ / KBr
Schichtdicke
Registrierdauer
0,1 mm/μ
Spaltprogramm
III 0,3
elektr. Daten
7,2 - 5,2
Gitter II
75 L/mm
LEITZ WETZLAR
GERMANY


cm⁻¹
4000
3000
2500
2000
1500
1400
1300
1200
1100
1000
900
800
700
600
550
Durchlässigkeit in %
SPECTRE 18
SO_2NH_2
SO_2NH_2
Nr
Datum
Probe
Naphtalene
1-7
Disulfonamide
Reinheit
fest | flüssig | gasig
Lös. Mittel
Konzentration
$2 \cdot 10^{-3}$ / KBr
Registrierdauer
0,1 mm/μ
III 3,0
7,2 - 5,2
LEITZ WETZLAR


cm⁻¹ 4000 3000 2500 2000 1500 1400 1300 1200 1100 1000 900 800 700 600 550 cm⁻¹
Durchlässigkeit in %
100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0
2,5μ 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19μ
SO₂NH₂
SO₂NH₂
SPECTRE 19
Nr.
Datum
Probe
Naphtalene
2-6
Disulfonamide
Herkunft
Reinheit
fest | flüssig | gasfg
Lös. Mittel
Konzentration
2 10⁻³/KBr
Schichtdicke
Registrierdauer
0,8 mn/μ
Spaltprogramm
III 3,0
elektr. Daten
7,2 - 5,2
Gitter III
75 L/mm Blaze = 12 μ
LEITZ WETZLAR
GERMANY


cm⁻¹ 4000 3000 2500 2000 1500 1400 1300 1200 1100 1000 900 800 700 600 550 cm⁻¹
Durchlässigkeit in %
100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0
2,5μ 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19μ
SO₂NH₂
SO₂NH₂
SPECTRE 20
Nr.
Datum
Probe
Naphtalene
2-7
Disulfonamide
Herkunft
Reinheit
fest flüssig gasfg
Lös. Mittel
Konzentration
2 10⁻³/KBr
Schichtdicke
Registrierdauer
0,8 mn/μ
Spaltprogramm
III 3,0
elektr. Daten
7,2 - 5,2
Gitter III
75 L/mm Blaze = 12 μ
LEITZ WETZLAR
GERMANY

B I B L I O G R A P H I E

- C. KIRSCHE — Thèse Docteur Ingénieur Fac. Sciences Rouen 1969
- J. VIREY — Thèse Docteur Ingénieur Fac. Sciences Rouen 1969
- J. MAYER — Thèse Docteur Ingénieur Fac. Sciences Rouen 1969
- M. CATTEZ — Travaux non publiés
- . HARIEL — Travaux non publiés
- M. KASHA — Discuss. Of the Faraday Soc. n° 9,14 (1950)
- L. DOUB et J.M. VANDENBELT — J. Am. Chem. Soc. 69, 2714, (1947)
- L. DOUB et J.M. VANDENBELT — J. Am. Chem. Soc. 71, 2414, (1949)
- E.L. WEHRY et L.B. ROGERS — Spect. Chim. Acta 87, 4234, (1965)
- C.M. MOSER et A.I. KOHLENBERG — J. Chem. Soc. 804, (1951)

- D.M. HERCULES et L.B. ROGERS — Spectrochim. Acta 15, 393, (1959)
- E. VANDER DONKT et C. VOGELS — Spectrochim. Acta 27A, 2157, (1971)
- N. JONES — J. Am. Chem. Soc. 67, 2127, (1945)
- Y. TANIZAKI et H. INOUE — Bull. Chem. Soc. Japan 38, n° 9 (1965)
- MM JAFFE et M. ORCHIN — Theory and applications of U.V. Spectroscopy - John Wiley and Sons (1962)
- L. BURNELLE et M.J. KRANEPOOL — J. Mol. Spect. 37, 383, (1971)
- E.M.F. ROE — Coll. Spect. Intern. VI (Amsterdam 1956)
- C. DAGLISH — J. Am. Chem. Soc. 2100, (1944)
- N. MATAGA — Bull. Chem. Soc. Japan 31, 481, (1958)
- C. DAGLISH — J. Am. Chem. Soc. 72, 4859, (1950)

21 - E.A. STECK et G.W. EWING — J. Am. Chem. Soc. 70, 3397, (1948)

22 - E.A. STECK et G.W. EWING — J. Am. Chem. Soc. 68, 2181, (1946)

23 - O. MAKITIE — Suomen Kemistil 39, 23, (1966)

24 - D.W. ELLIS et L.B. ROGERS — Spectrochim. Acta 20, 1709, (1964)

25 - A. BURAWOY et SPINNER — J. Chem. Soc. 2557, (1955)

26 - A. BURAWOY et A.R. THOMPSON — J. Chem. Soc 4314, (1956)

27 - A. BURAWOY, THOMPSON, CRITCHLEY — Tétrahedron Letters n° 4, 403, (1958)

28 - A. BURAWOY et J.P. CRITCHLEY — Tétrahedron Letters n° 4, 340, (1959)

29 - W.D. KUMMLER et L.A. STRAIT — J. Am. Chem. Soc. 65, 2349, (1943)

30 - W.M. SHUBERT et H. STEADLY — J. Am. Chem. Soc. 82, 1353, (1960)

31 - J. KRACMAR et J. KRACMAROVA — Pharmazie, 26 (3), 155, (1971)

32 - C.N.R. RAO — U.V. and visible Spectroscopie Butterworths (1967)

33 - HIRAYAMA — Hanbook of U.V. and Visible absorption Spectra of Organics Compounds Plenum Press (1967)

34 - L. DOUB et J.M. VANDENBELT — J. Am. Chem. Soc. 66, 1633, (1944)

35 - HIRSCHBERG et JONES — Can. J. Res. B 27, 437, (1949)

36 - H. DE LASZLO — J. Am. Chem. Soc. 50, 892, (1928)

37 - W.F. FORBES et A.S. RALPH — Can. J. Chem. 35, 1049 (1957)

38 - W.F. FORBES et M.B. SHERATTE — Can. J. Chem. 33, 1829, (1955)

39 - W.F. FORBES et W.A. MUELLER — Can. J. Chem. 34, 1542, (1956)

40 - W.F. FORBES, RALPH, GOSINE — Can. J. Chem. 36, 869, (1958)

41 - W.F. FORBES et W.A. MUELLER — Can. J. Chem. 33, 1145, (1953)

42 - W.F. FORBES et J.F. TEMPLETON — Can. J. Chem. 36, 180, (1958)

43 - W.F. FORBES et A.S. RALPH — Can. J. Chem. 34, 1447, (1956)

44 - W.F. FORBES et W.A. MUELLER — Can. J. Chem. 35, 488, (1957)

45 - J. PLATT — J. Chem. Phys. 17, 484, (1949)

46 - A. STREITWIESER — Molecular orbital theories for organic chemistry - John Wiley and Sons (1961)

47 - R.L. FLURRY — Molecular orbital theories of bonding in organic molecules - M. Dekker Inc. (1968)

48 - S. SUZUKI et H. BABA — Bull. Chem. Soc. Japan 37,519, (1964)

49 - H. SPOONER et G. NORDHEIM — Discuss. Of the Faraday Soc. nº 9, 19, (195

50 - L. GOODMANN et H. SHULL — J. Chem. Phys. 27, 6, 1388, (1957)

51 - H. McCONNEL — J. Chem. Phys. 20, 4, 700, (1952)

52 - TINLAND et DECORET — Tetrahedron Letters nº 32, 3019, (1971)

53 - I.M. KILTHOFF et P.J. ELVING — Treatise on analytical Chemistry 1, vol. 5 - Interscience Publishers (1964)

54 - G. KORTUM, W. VOGEL — Dissociation constants of Organics acids in aqueous solutions. - Butterworths 1961

55 - L.P. HAMMET — J. Am. Chem. Soc. 59, 96, (1937)

56 - L.P. HAMMET — Physical Organic Chemistry Mc-Graw-Hill (1940)

57 - Mac DANIEL et H.C. BROWN — J. Org. Chem. 23, 420, (1958)

58 - H.C. BROWN et Y. OKAMOTO — J. Am. Chem. Soc. 77, 3037, (1955)

59 - H.C. BROWN et Y. OKAMOTO — J. Am. Chem. Soc. 79, 1913, (1957)

60 - H.C. BROWN et Y. OKAMOTO — J. Am. Chem. Soc. 80, 4979, (1958)

1 - R.W. TAFT — J. Phys. Chem. 64, 1805, (1960)

2 - C. LAURENCE — Thèse Docteur Es Sciences Nantes (1970)

3 - R.W. TAFT — J. Am. Chem. Soc. 80, 2436, (1958)

4 - O.EXNER — Coll. Czech. Chem. Comm. 31, 65, (1966)

5 - G.C. SWAIN et E.C. LUPTON — J. Am. Chem. Soc. 90, 4328, (1968)

6 - R. BROWNLEE et R.W. TAFT — J. Am. Chem. Soc. 90, 6537, (1968)

7 - R.W. TAFT et C. LEWIS — J. Am. Chem. Soc. 81, 5342, (1959)

8 - M. CHARTON — J. Org. Chem. 29, 1222, (1964)

9 - S. SIEGEL et J.M. KORMANY — J. Am. Chem. Soc. 82, 2547, (1960)

0 - J.D. ROBERTS et W.T. MORELAND — J. Am. Chem. Soc. 75, 2167, (1953)

71 - G. THIROT — Travaux non publiés

72 - G. THIROT — Bull. Soc. Chim. Fr. 739, (1967)

73 - G. THIROT — Bull. Soc. Chim. Fr. 3559, (1967)

74 - G. THIROT — Bull. Soc. Chim. Fr. 1989, (1968)

75 - G. THIROT — Revue E.P.C.I. 44, 11 à 17 (1965)
45, 11 à 16 (1965)

76 - R.W. TAFT — J. Am. Chem. Soc. 74, 2729, (1953)
74, 3120, (1953)

77 - R.W. TAFT — J. Am. Chem. Soc. 75, 4231, (1953)
4535, (1953)

78 - J. HINE — J. Am. Chem. Soc. 81, 1126, (1959)

79 - J. HINE — J. Am. Chem. Soc. 82, 4877, (1960)

80 - P.R. WELLS et W. ADCOCK — Aust. J. Chem. 18, 1365 (1965)

81 - J.S. DEWAR et P.J. GRISDALE — J.Am. Chem. Soc. 84, 3539, (1962)

82 - A. BRYSON — Trans. Faraday Soc. 45, 257, (1949)

83 - A. BRYSON — J. Am. Chem. Soc. 82, 4862, (1959)

84 - A. BRYSON et R.W. MATTHEWS — Aust. J. Chem. 14, 237, (1961)

85 - I.M. KOLTHOFF et P.J. ELVING — Treatise on Analytical Chemistry P1, voll Interscience Publishers (1959)

86 - POULIQUEN, MELLANGER, PIERROT — Travaux non publiés I.N.S.C.I.R. (1965)

87 - C. CAULLET, J. MAYER, J. VIREY — Cr. Acad. Sci. 268 B, 1237, (1969)

88 - N. CLAVERIE et C. GARRIGOU-LAGRANGE — J. Chim. Phys. 61, 6, 889, (1964)

89 - E. LIPPINCOTT et E. O'REILLY — J. Chem. Phys. 23, 238, (1955)

90 - H. LUTHER et G. BRANDES — Z. ELECKTROCHEM. 59, 101, (1955)

91 - W. PERSON et C. PIMENTEL — J. Chem. Phys. 23, 2, 230, (1955)

92 - C. PIMENTEL et A. McCLELLAN — J. Chem. Phys. 20, 2, 270, (1952)

93 - S.E. WIBERLEY et R. GONZALEZ — Applied Spectroscopy 15, 6, 174, (1961)

94 - H. LUTHER et V. FELDMANN — Z. ELECKTROCHEM. 59, 1008, (1955)

95 - D.B. SCULLY et D.H. WHIFFEN — Spectrochim. Acta 16, 1406, (1960)

96 - S. MITRA et H.J. BERNSTEIN — Can. J. Chem. 37, 553, (1959)

97 - J.P. DHAINAUT, J. MAYER, I. MENTRE — Travaux non publiés I.N.S.C.I.R. (1967)

98 - A. CLAUSTRE, J.C. GENDRE, J. VIREY — Travaux non publiés I.N.S.C.I.R. (1966)

99 - D.E. FREEMANN et I.G. ROSS — Spectrochim. Acta 16, 1393, (1960)

100 - C. CAULLET, A. VIREY, C. KIRSCHE — Cr. Acad. Sci. Paris 264 C, 1800, (1967)

01 - J.M. HUME et G.I. JENKINS — Applied Spectroscopy 18, 6, 161, (1964)

02 - J. FERGUSON et R.L. WERNER — J. Chem. Soc. London 3645, (1954)

03 - B.W. COX et M.A. KEENAN — Spectrochim. Acta 21, 1663, (1965)

04 - Y. TANAKA et Y. TANAKA — Chem. Pharm. Bull. 13 (4), 399, (1965)

05 - J. BRANDMULLER et M. WAHL — Spectrochim. Acta 23 A, 2465, (1967)

06 - A.D. CROSS — "An Introduction to practical IR spectroscopy" Butterworths (1964)

07 - K.C. SCHREIBER — Anal. Chem. 21, 1168, (1949)

08 - BELLAMY — "Advances in Infrared Group Frequencies" Methuen (1958)

09 - N.B. COLTHUP, L.H. DALY — "Introduction to infrared and Raman spectroscopy" Academic Press (1964)

10 - D. HADZI — J. Chem. Soc. 3163, (1965)

11 - MORITZ — Spect. Chim. Acta 16, 1176, (1960)

12 - P.J. KRUEGER, H.W. THOMPSON — Proc. Ray. Soc. 250 A, 22, (1959)

13 - O. EXNER — Coll. Czech. Chem. Comm. 28, 3, 935, (1963)

14 - E.A. ROBINSON — Can. J. Chem. 39, 247, (1961)

15 - D.E. FREEMAN et A.N. HAMBLY — Aust. J. Chem. 227, (1957)

16 - Y.A. KOLESNIK et V.V. KOSLOV — Russian Chem. Review 37, 7, 519, (1968)

17 - L.J. BELLAMY et WILLIAMS — Spectrochim. Acta 9, 341, (1957)

118 - A.J. BANNISTER, L.F. MOORE — Spectrochim. Acta 23 A, 2705, (1967)

119 - A. HIDALGO et GONZALEZ-SANCHEZ — J. Phys. Radium 19, 536, (1958)

120 - P. COMBELAS et J. LASCOMBE — Ann. Chim. T5, 315, (1970)

21 - N. CLAVERIE et P. DIZABO — J. Chim. Phys. 60, 746, (1963)

22 - R.L. WERNER et W. KENNARD — Aust. J. Chem. 8, 346, (1955)

23 - J.G. HAWKINS et E.R. WARD — Spectrochim. Acta 10, 105, (1957)

24 - T.S. WANG et J.M. SANDERS — Spectrochim. Acta 12, 1118, (1959)

25 - M. FLETT — "Charactéristics Frequencies of chemical groups in the IR" Elsevier (1963)